RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 ottobre 1906.

Fisica. — *Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi.* Nota del Socio R. Nasini e di M. G. Levi [1].

Non appena cominciata l'eruzione del Vesuvio, nell'aprile 1906, noi richiedemmo al ch.mo amico nostro prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano, dei campioni dei materiali più importanti eruttati, per studiarne la radioattività. Egli ben volentieri accondiscese al nostro desiderio e noi gli esterniamo qui i più vivi ringraziamenti. Lo studio della radicattività sui materiali vulcanici, eseguito sistematicamente in relazione ad analisi chimiche accurate e in relazione all'età dei materiali studiati, ci parve e ci pare del più grande interesse [2].

Noi trovammo subito un fatto che ci sembrò molto importante: cioè una discreta radioattività delle ceneri e dei lapilli, nessuna attività o piccolissima delle lave. Questa constatazione fece sì che prendessimo a studiare

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.

[2] Della stessa opinione è l'illustre prof. Doelter, il quale nella seduta dell'Accademia di Vienna del 21 giugno 1906 riferì sulle esperienze da lui cominciate sulle ceneri e sulle lave. Ecco quanto viene riportato nel Resoconto dato dalla Chemiker Zeitung (1906, pag. 743, n. 61 del 1° agosto 1906): « Verf. beklagt den Mangel eines entsprechend eingerichteten Laboratoriums, um derartige Untersuchungen an Ort und Stelle durchführen zu können und fügt hinzu, dass es sehr wichtig wäre, die glühenden Gase spektroskopisch und die vulcanischen Produkte überhaupt auf Radioaktivität zu untersuchen ».

altri materiali e che, per conseguenza, fosse ritardata la pubblicazione di questo lavoro.

Nel frattempo altri esperimentatori si sono occupati non solo della composizione chimica (1), ma anche della radioattività dei materiali vulcanici dell'ultima eruzione vesuviana. Oltre un lavoro del sig. Josè Muñoz del Castillo, che non abbiamo potuto procurarci, ne è comparso, agli ultimi di giugno, uno del sig. A. Becker. Il Becker ebbe alcuni campioni dal prof. Lenard ed altri dal prof. Brauns (2). Esaminò due ceneri e quattro lave, giungendo a questo risultato che mentre a 1 gr. di solfato di uranio e di potassio corrisponde una attività di 84.4, a 1 gr. di ceneri e di lave corrispondono attività comprese tra 0.012 e 0.018: ossia in ampères, per la corrente di saturazione, 338×10^{-15} per il solfato di uranio e potassio, tra 0.045×10^{-15} e 0.068×10^{-15} per le ceneri e per le lave, giacchè tra le une e le altre non trovò differenze apprezzabili. Il Becker constatò anche, entro limiti per verità assai ristretti, perchè le sue esperienze si riferiscono ad intervalli di pochi giorni, che la radioattività non cambia col tempo. In complesso la radioattività era assai piccola, cosicchè il Becker ne concluse che la radioattività dei prodotti vesuviani è minore di quella della maggior parte degli strati della crosta terrestre: la terra del giardino di Wolfenbüttel, esaminata dall'Elster e dal Geitel, è circa 20 volte più attiva. Il Becker, tenendo conto dei lavori del Rutherford e del Boltwood, calcola che la quantità di radio contenuta nella lava è di gr. 2×10^{-11} in 1 cm^3. E poichè si può ammettere che la lava provenga da una profondità di 30 km., così apparirebbe che non c'è aumento nella radioattività, il che anderebbe d'accordo con quanto asserisce lo Strutt, che al di là di 75 km., non ci sono più sostanze radioattive (3).

Altri studi sulla radioattività dei prodotti del Vesuvio, di quelli però della eruzione del 1904, erano stati fatti da Th. Tommasina (4), il quale operò coll'apparecchio dell'Elster e del Geitel su campioni raccolti dal prof.

(1) Prof. D. J. Stoklasa, *Chemische Vorgänge bei der Eruption des Vesuvs in April 1906*. Chemiker Zeitung 1906, pag. 740, n. 61, 1° agosto.

Doelter, l. c.

A. Lacroix, *Les produits laviques de la récente éruption du Vésuve*. Comptes Rendus, CXLII, pag. 13, 2 luglio 1906.

(2) Muñoz del Castillo, *Examen de la radioactividad de unas cenigas de la ultima erupcion del Vesubio*. Ann. de la Soc. esp. de Fis. y Quimica, IV, pag. 124. Riportata la citazione senza sunto dal Physikalisch-chemisches Centralblatt. Bd. III, n. 14, pag. 418, 15 luglio 1906. — *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches* von August Becker. Annalen der Physik. 4.e Folge, Bd. 20, Heft 8, pag. 634, pubblicato il 26 giugno 1906.

(3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. *77*, p. 472, 1906.

(4) Th. Tommasina, *Die Radioaktivität der letzten Vesuvausbruches* (1904). Phys. Zeitschrift, *6*, 707, 1905.

Alberto Brun. Per un campione di lava, raccolto caldo dal prof. Brun il 25 settembre 1904, trovò una radioattività espressa dalla caduta di 19.2 volt per ora, e numeri poco differenti ebbe per altri campioni. Il Tommasina si limitò nel suo breve lavoro a constatare che le lave vulcaniche hanno una speciale radioattività, deplorando di non aver potuto, per mancanza di tempo, fare confronti e dare una maggiore estensione al suo lavoro.

Giacchè siamo su questo argomento, sebbene non si tratti di materiali vesuviani, ricorderemo anche il lavoro di Giovanni Trovato Castorina (1), il quale si occupò dei prodotti dell'Etna, adoperando con alcune modificazioni l'apparecchio dell'Elster e del Geitel e riferendosi, come unità, alla radioattività dell'aria e, come peso, a 125 gr. di sostanza. I valori da lui trovati variano da 3.60 a 1.60 per le pozzolane, da 3.13 a 1.67 per le terre, da 2.10 a 1.25 per le sabbie e i tufi. Quanto alle lave trovò valori assai esigui, che non si potevano misurare che con altro apparecchio di più piccole dimensioni. Le conclusioni a cui egli giunse sono le seguenti:

i prodotti dell'Etna sono anch'essi in generale radioattivi e l'attività è minima nelle rocce, media nei tufi, massima nelle terre vegetali;

sull'attività di queste ultime hanno azione il riscaldamento, le reazioni chimiche e l'inzuppamento con acqua;

i prodotti, in riguardo alla loro radioattività crescente, si possono ordinare nel seguente modo: rocce, sabbie, tufi sabbiosi, argilla e terra argillosa, fango, terre vegetali e pozzolane.

Questi, per quanto noi sappiamo, sono i soli lavori che si hanno sulla radioattività dei prodotti vulcanici attuali dell'Italia.

Come abbiamo accennato, noi trovammo nelle nostre indagini un fatto che ci parve importante, che cioè mentre erano più o meno radioattivi i lapilli e le ceneri, le lave invece o non erano affatto radioattive, nel senso che nello apparecchio dell'Elster e del Geitel davano valori identici a quelli dell'aria, oppure mostravano radioattività tanto piccola da non essere misurabile. Le ipotesi che si potevano fare erano due, visto che le lave di altre eruzioni si erano manifestate attive e che le ceneri e i lapilli sono a ritenersi come materiali lavici di eruzioni precedenti: o la radioattività si sviluppa col tempo, oppure la lava dell'ultima eruzione occupa una posizione speciale rispetto a quelle delle eruzioni precedenti. Noi cercammo allora di esaminare lave di eruzioni anteriori per vedere se per caso avessimo potuto constatare una radioattività sempre maggiore, crescente coll'età. Non è molto facile di avere lave di età sicura, ma nondimeno, grazie alla cortesia e all'interessamento del prof. Matteucci, ci siamo riusciti, e di alcune di queste lave è nota anche la composizione chimica.

(1) *Sulla radioattività di prodotti dell'Etna* del dott. Giovanni Trovato Castorina, Nuovo Cimento, serie V, tomo X, pag. 198, anno 1905.

Nelle tabelle seguenti diamo i risultati delle nostre esperienze con tutte le indicazioni necessarie: quelle relative alla natura e alla raccolta dei singoli campioni le dobbiamo al prof. Matteucci.

Le misure di radioattività vennero tutte eseguite con un elettroscopio a campana (dimensioni della campana cm. 18 × 34), quale fu usato dall' Elster e dal Geitel, la cui capacità elettrica era di 14.5 cm. Nella I colonna sono riportati i valori della dispersione in volt per ora prodotta da 125 gr. di sostanza finamente polverizzata e secca, nella II colonna i valori in ampères dell' intensità di corrente di saturazione, valori che si possono calcolare dai primi conoscendo la capacità dell'apparecchio.

Per confronto venne determinata nello stesso apparecchio, la dispersione prodotta da 5 gr. di uranio metallico e si ottenne il seguente risultato:

	Volt-Ora	Ampères
Uranio metallico polvere (fabbrica de Häen) . . .	420	1880×10^{-15}

I prodotti inattivi o di attività inapprezzabile sono quelli che per 125 gr. ci hanno dato una dispersione inferiore a 1 volt per ora, e pei quali, quindi $I < 4.47 \times 10^{-15}$, ossia una dispersione minore di quella constatata dal Becker per la lava meno attiva da lui esaminata.

Prodotti vesuviani dell'eruzione 1906.

	Volt-Ora	Intensità di corrente in Amp.
1) sabbia granulosa caduta all'Osservatorio la notte dal 3 al 4 aprile	5.7	25.5×10^{-15}
2) id. id. dalla mattina al mezzogiorno del 4 aprile	5.9	$26.4 \times$ »
3) id. id. dal mezzogiorno alla sera del 4 aprile	7	$31.3 \times$ »
4) sabbia con lapilli caduta all'Osservatorio la notte dal 4 al 5 aprile	4.7	$21 \times$ »
5) lapilli caduti la notte dal 4 al 5 aprile . . .	7.2	$32.2 \times$ »
6) sabbia caduta con pioggia la mattina del 6 aprile	6.1	$27.3 \times$ »
7) sabbia caduta la notte dall'8 al 9 aprile . . .	4.2	$18.8 \times$ »
8) sabbia in corrente caduta al versante W il 9 aprile alle ore 10	4	$18 \times$ »
9) pisoliti cadute all'Osservatorio la mattina del 9 aprile	7.5	$33.5 \times$ »
10) sabbia caduta all'Osservatorio la notte del 10 e la mattina dell'11	3.9	$17.4 \times$ »
11) id. id. la notte dall'11 al 12	7	$31.3 \times$ »

12) sabbia caduta all'Osservatorio da mezzogiorno del 12 a mezzogiorno del 13	4.2	18.8 × 10^{-15}
13) id. id. da mezzogiorno del 13 a mezzogiorno del 14	6.1	27.3 × »
14) id. id. dalla sera del 15 alla mattina del 16	3.1	13.8 × »
15) id. id. da mezzogiorno alla sera del 16	2.9	13.6 × »
16) id. id. la notte dal 20 al 21	5.5	24.6 × »
17) id. id. il 21 aprile	1.9	8.5 × »
18) blocco rigettato dal cratere (monocristallino, metamorfico simile a quelli del Monte Somma) . .		inattivo
19) scoria compatta di lava coeva gettata dal cratere		»
20) blocco gettato dal cratere di lava coeva con differenziazioni costituzionali e vetrose.		»
21) id. id. con differenziazioni vetrose		»
22) id. id. con anfibolo nelle cavità		»
23) masso di vecchia lava cristallina rigettata dal cratere		»

Prodotti vesuviani dell'eruzione 1872.

	Volt-Ora	Ampères
1) sabbia e lapillo caduti all'Osservatorio vesuviano nell'eruzione dell'aprile 1872	2.3	10.2 × 10^{-15}
2) sabbia id. id.	4.3	19.2 × »
3) lava in corrente, eruzione 1872	2.9	13 × »

Lave del Vesuvio di eruzioni diverse.

1) lava in corrente — eruzione del 1631 — Torre del Greco (Scala)	3.8	17 × 10^{-15}
2) lava in corrente — eruzione del 1767	4.4	19.7 × »
3) id. id. 1858-59 . . .	3.3	14.7 × »
4) id. id. 1868	5.2	23.2 × »
5) id. id. 1895-99 . . .	1.1	4.9 × »
6) lava compatta — parte mediana di una potente corrente (scoriacea alla superficie) effluita nel 1897 — eruzione laterale cominciata nel luglio 1895 — come tutte le lave scoriacee emetteva durante il suo corso abbondanti gas e vapori	2.0	9 × »

	Volt-Ora	Ampèret
7) lava a corde (o a superficie unita) effluita nel giugno 1899 — cima della cupola lavica, eruzione laterale come la precedente — a differenza delle lave scoriacee, questa lava fluente emetteva pochissimi gas	2.8	12.5×10^{-15}
8) scorie della parte superficiale di una corrente di lava scoriacea effluita nel luglio 1899 — eruzione laterale precedente — emetteva nel suo percorso molti gas		inattiva

Prodotti molto antichi del Monte Somma e del Vesuvio.

	Volt-Ora	Ampères
1) blocco rigettato pumiceo (esplosioni preistoriche) Monte Somma	2.3	10.2×10^{-15}
2) pozzolana da materiali preistorici Monte Somma .	2.1	9.4 × »
3) pomici esplosioni preistoriche — Monte Somma — località Rivo di Quaglia	5.5	24.6 × »
4) lava preistorica — masso erratico — Monte Somma	5.0	22.4 × »
5) id filone id.	2.3	10.2 × »
6) tufo giallo compatto preistorico — Monte Somma — presso S. Domenico.	11.3	50.5 × »
7) conglomerato tufaceo di Ercolano (Vesuvio) (1) .	17.5	78.3 × »

Non vi ha dubbio che c'è una differenza di comportamento tra le lave e le sabbie e i lapilli e che i prodotti, anche lavici, delle eruzioni precedenti manifestano una attività maggiore.

Le spiegazioni che si possono dare di questo fatto sono diverse, come abbiamo già accennato. La più semplice è che le lave attuali, esaminate alla distanza di pochi mesi da che erano state eruttate, non mostrassero attività perchè da poco tempo erano passate dallo stato liquido a quello solido, ed è noto che perdita o diminuzione di radioattività si ha per i materiali radioattivi quando si fondono o si disciolgono in un solvente. Soltanto, nel caso della lava, la radioattività non sarebbe ripresa che molto lentamente. Noi esamineremo di tanto in tanto i nostri prodotti e vedremo se, in capo a un anno o due, c'è stato un aumento nella radioattività.

Di una radioattività che cresca col crescere dell'età della lava secondo una determinata proporzione, sembra che non si possa parlare, sebbene i

(1) *Conglomerato vulcanico degli scavi di Ercolano. Studi e ricerche chimiche* del prof. Eugenio Casoria. Annali della R. Scuola superiore d'Agricoltura di Portici. Vol. VI, anno 1904.

risultati nostri non contraddicano a ciò in modo assoluto: certo i prodotti più attivi sono i più antichi, ma le esperienze sono troppo poche per stabilire anche lontanamente una relazione numerica tra l'età e le proprietà radioattive: può l'età essere un coefficiente, ma senza dubbio un altro coefficiente deve essere la natura chimica dei prodotti.

Se per prodotti analoghi la radioattività crescesse col tempo, progressivamente, per quanto con una proporzione lentissima, il fatto si riannoderebbe colle ipotesi così spesso formulate in questi ultimi tempi della trasformazione o ripristinazione delle sostanze radioattive.

Sono tutte questioni sulle quali uno studio sistematico delle radioattività dei prodotti vulcanici accompagnato dalla loro analisi chimica e mineralogica potrà portare una grande luce, ed una grande luce potrà venirne sui problemi più importanti che si connettono colla trasformazione della materia.

I nostri studi ad ogni modo ben si accordano con quelli del Lacroix [1], il quale trovò costante la composizione delle lave al principio e alla fine del parossismo e una grande analogia di composizione tra le lave attuali e quelle del 1631 e del 1872, e, ciò che più ci interessa, constatò che le scorie e i lapilli caduti sopra Ottaiano appartengono a un tipo differente da quello delle lave attuali, meno ricco in allumina e in alcali, più ricco in magnesia e in calce. Bisogna dunque ammettere, egli dice, che tutti questi materiali non sono costituiti dal magma nuovo, ma sono stati strappati al vecchio terreno e proiettati da esplosioni vulcaniche.

Sopra un altro punto richiamiamo l'attenzione di coloro che si occupano di studi di radioattività dei minerali e delle rocce, sul fatto cioè della maggiore attività dei tufi. Sopra la radioattività dei tufi riferiremo tra breve.

Ci proponiamo, coll'aiuto validissimo del prof. Matteucci, di estendere i nostri studi sulla radioattività dei prodotti vesuviani in relazione colla loro composizione chimica e colla loro età.

Fisica. — *Ricerche sperimentali sulle scariche in solenoidi con anima di ferro.* Nota preventiva del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. In conformità delle ricerche teoriche da noi esposte in altra Nota [2], abbiamo eseguito delle esperienze sul periodo di oscillazione delle scariche attraversanti rocchetti di filo di rame muniti di anima di ferro.

Tali esperienze riguardano periodi lunghi e periodi brevi. Abbiamo ricorso per periodi brevi all'apparecchio sperimentale già descritto preceden-

(1) L. c.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 153.

temente (1), per i periodi lunghi ad un altro apparato simile a quello con la sola differenza che la turbina in questo adoperata è di maggiori dimensioni e porta uno specchio di tre centimetri di diametro.

Le corrispondenti misure sono lunghe e faticose. Tutte le volte che il rocchetto è munito di nucleo di ferro, si debbono determinare sulla fotografia ad una ad una le lunghezze dei successivi semiperiodi, o almeno dei successivi periodi, ed ogni lettura deve essere riportata all'arco di cerchio. Qualche volta noi facevamo sulla stessa lastra due serie di misure: una all'immagine dell'elettrodo superiore ed una a quella dell'elettrodo inferiore; qualche altra volta — specialmente con le scariche molto smorzate — si eseguiva una sola serie di misure per ogni lastra, giovandoci dell'osservazione contemporanea fatta sulle immagini di tutti e due gli elettrodi, per determinare in modo più sicuro i successivi istanti in cui la corrente nella scarica aveva cambiato di segno.

Riportiamo qui i risultati di alcune serie.

Serie I.

2. Per queste esperienze ci siamo serviti di un condensatore a lastre di vetro della capacità di 98.100 cm. che si scaricava attraverso ad un rocchetto di filo di rame a tre strati della lunghezza di cm. 45, che aveva un coefficiente di autoinduzione di cm. 515300.

La distanza esplosiva fu sempre di mm. 5.

Il periodo di oscillazione misurato con la turbina a specchio grande, quando il rocchetto non conteneva alcun nucleo, fu di

sec. 0,0000474.

Introducendo nel rocchetto un nucleo cilindrico massiccio di rame del diametro di mm. 12 e della lunghezza di cm. 46,8, il periodo di oscillazione, come era da prevedersi, risultò assai minore, cioè:

sec. 0,0000411.

Le scariche erano in tutte e due queste condizioni così poco smorzate che le immagini non entravano nelle lastre, tanto erano lunghe; introducendo invece nel rocchetto un nucleo massiccio di acciaio della lunghezza di cm. 43,5 del diametro di mm. 12,6, la scarica diveniva smorzatissima e non si potevano misurare più di 4 mezzi periodi. Questi semiperiodi riuscirono di grandezza tra loro notevelmente diversa, ed ecco la media dei risultati di molte misure:

(1) R. Acc. delle Scienze di Torino, serie 2ª, vol. LI, p. 335 (1902).

Num. d'ord. dei semi periodi	1°	2°	3°	4°
Durata di un periodo intero (dedotto dalle misure di ogni semiper.) .	0,0000449	0,0000465	0,0000499	0,0000535

Come si vede, la scarica non ha più un regime periodico propriamente detto; i successivi mezzi periodi hanno durate continuamente crescenti col progredire della scarica. Questo fatto ci dimostra senz'altro in maniera evidente che anche in campi così rapidamente variabili il valore di μ dipende dal valore della intensità del campo.

Sul principiare della scarica i valori raggiunti dalla intensità massima della corrente sono stati in questo caso di almeno 30 ampères; l'intensità del campo è stata dunque notevole e quello strato del nucleo d'acciaio che può prender parte alla magnetizzazione è stato saturato.

Vediamo inoltre che con correnti di questa frequenza, per campi così intensi, con un diametro così grande del nucleo di ferro, ci possiamo trovare nel caso previsto dalla teoria [1] in cui si abbia il valore di L′ minore del valore di L; questo ce lo mostrano in maniera evidente i due primi semiperiodi che hanno una durata notevolmente minore di quella che si aveva quando nel rocchetto non era introdotto alcun nucleo di acciaio.

In seguito, col crescere del valore di μ, per il terzo e quarto semiperiodo, abbiamo un notevole aumento di L′ che diviene assai maggiore di L.

Si capisce facilmente come sostituendo al nucleo massiccio di acciaio un nucleo di fili di ferro fini, si debba sino dai primi periodi notare un notevole aumento del coefficiente di autoinduzione; difatti, sostituendo all'acciaio un nucleo di fili di ferro di cm. 0,04 di spessore, della lunghezza di cm. 46,5 e del peso di gr. 50, si hanno i seguenti valori per le durate dei successivi semiperiodi.

N. d'ord. dei semiperiodi.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Durata del periodo compl. corrispond.	0,0000523	528	524	573	570	...643	688	791

Sostituendo a questi un nucleo di fili di ferro ancora più fini, del diametro cioè di cm. 0,02, della lunghezza di cm. 49 e del peso complessivo di gr. 43, si hanno i seguenti valori del periodo:

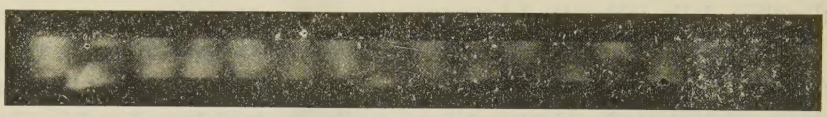
N. d'ordine dei semiperiod. .	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8	9°	10°	11°
Durata del periodo completo corrispondente	0,0000507	510	514	543	562	584	610	...603	... 678	685	800

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 153.

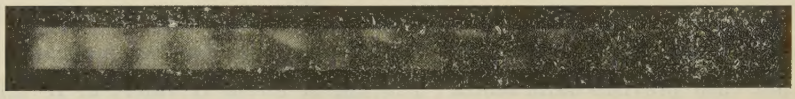
Il filo fino era magneticamente assai più duro del filo grosso, e per di più, mentre la massa di ferro che prendeva parte attiva alla magnetizzazione era in questo caso maggiore, e maggiore per conseguenza era l'energia dissipata per isteresi, ciò non ostante lo smorzamento della scarica invece era assai più piccolo.

Questo ci dimostra senz'altro che, anche indipendentemente dal calore assorbito per l'isteresi, la dispersione di energia per effetto delle correnti di Foucault risulta di una grande importanza.

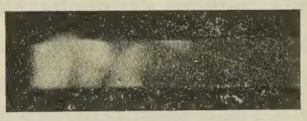
N. 1.



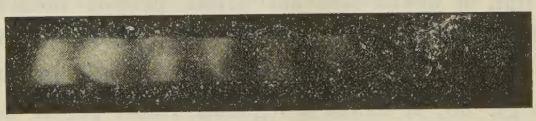
N. 2.



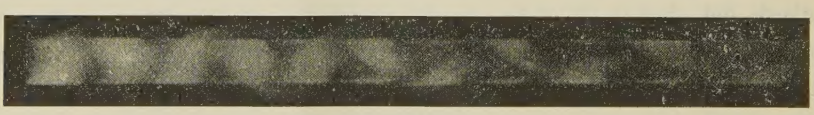
N. 3.



N. 4.



N. 5.



Riproduciamo qui, per maggior chiarezza, alcune delle fotografie misurate in questa prima serie.

La fotografia n. 1 è stata ottenuta senza alcun nucleo nel rocchetto; la n. 2 con l'introduzione del nucleo massiccio di rame, la n. 3 col nucleo massiccio di acciaio, la n. 4 col nucleo di fili di ferro di cm. 0,04 di spessore e la n. 5 col nucleo di cm. 0,02.

Avvertiamo che la riproduzione di queste fotografie, molto diversamente impressionate nelle varie parti dell'immagine, riesce difficile e si perdono quasi tutti i particolari che si vedono invece molto nettamente nella negativa.

Serie II.

3. Confermano perfettamenti i risultati ora riferiti le esperienze eseguite con gli stessi nuclei, con lo stesso rocchetto, con la medesima distanza esplosiva, ma con una capacità più piccola nel condensatore, uguale cioè a 67500 cm. Riportiamo senz'altro i risultati principali:

Valore del periodo quando nel rocchetto non è introdotto nucleo di sorta . . . sec. 0,0000389

Id. col nucleo massiccio di acciaio	N. d'ord. dei succ. semiperiodi.	1°	2°	3°
	Durata del periodo	0,0000351	402	438

Id. col fascio di fili di cm. 0,04.	N. d'ordine dei semiperiodi	1°	2°	3°	4°	5°
	Durata dei semiperiodi .	0,0000437	469	503	574	578

Id. col nucleo di fili di cm. 0,02	N. d'ordine dei semiperiodi	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°
	Durata del periodo	0,0000443	..458	..475	..496	..521	..547	..600	..667	..745

In questa serie di misure, eseguite con una capacità minore della precedente, leggiamo nelle fotografie un numero più piccolo di scintille.

Come nella serie precedente, la durata del primo semiperiodo quando nel rocchetto è introdotto il nucleo di acciaio è più breve di quando non esiste nel rocchetto alcun nucleo; tanto col nucleo massiccio di acciaio quanto con gli altri nuclei, abbiamo che la durata dei successivi semiperiodi componenti la scarica va continuamente crescendo col progredire della scarica stessa.

Serie III.

4. In questa serie furono usati i due condensatori ad aria già da noi descritti [1]; soltanto essi erano stati smontati e rimontati cambiando molti dei dadetti di vetro che separavano le armature, e la nuova capacità da essi acquistata era di cm. 14310 quando erano in quantità e di cm. 3593 quando erano in cascata. In questa serie di misure furono disposti in cascata.

Ponemmo nel circuito del condensatore un solenoide di filo di rame ben isolato ad un solo strato, della lunghezza di cm. 42,3 e di un raggio medio delle spire di cm. 1,05. Ci servimmo, per le misure, della turbina a specchio piccolo già rammentata. Il periodo di oscillazione misurato ponendo in circuito il solenoide senza alcun nucleo risultò di

0,00000325 sec.

[1] Memorie della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie 2ª, vol. LI, pag. 335 (1902).

In queste scintille, le cui immagini entravano intere sulle lastre, si contavano fino a 25 periodi completi. Abbiamo quindi voluto farci un concetto dello smorzamento che può produrre un cilindro di rame introdotto nel rocchetto; e difatti il periodo d'oscillazione, quando il solenoide conteneva un cilindro di rame del diametro di mm. 12 e di cm. 46,8 di lunghezza, si era ridotto a

0,00000261 sec.

e il numero di periodi completi che si potevano contare sulle lastre era sceso a 17, mostrandoci così chiaramente che nei materiali non magnetici le correnti di Foucault dissipano una quantità di energia sufficiente per rendere sensibile l'aumento di smorzamento nella scarica anche all'osservazione diretta della scintilla nello specchio rotante. È certo però, come del resto è immediatamente prevedibile, che esse non hanno in questo caso la importanza straordinaria che assumono per valori grandi di μ.

Abbiamo provato a misurare anche in queste fotografie ad uno ad uno i successivi periodi della scarica, e naturalmente in questo caso abbiamo trovato che il periodo restava sempre il medesimo dal principio alla fine della scarica stessa.

Abbiamo introdotto in seguito nel solenoide un nucleo di fili di acciaio dolce del diametro di cm. 0,005, della lunghezza di cm. 44,5 e del peso complessivo di gr. 30. Riportiamo qui i risultati delle singole misure, che sono state quelle che per la brevità del periodo sono riuscite le più faticose e difficili, e quelle che hanno i maggiori scostamenti dalla media.

Le difficoltà che si incontrano dipendono da cause diverse, e sono tanto più gravi quanto più corto è il tratto corrispondente a ciascuna scintillina elementare e quanto più è smorzata la scarica. Noi però non abbiamo mai trovato conveniente nelle nostre misure allontanarci da un certo valore della velocità dello specchio rotante: valore che deve tenersi in relazione con la luminosità della scintilla, con lo smorzamento e con la frequenza delle oscillazioni. Se lo specchio va troppo presto, le immagini divengono deboli e confuse; se va troppo adagio, la decomposizione non avviene bene. Se lo smorzamento è assai rapido, si hanno parti della lastra sovraesposte e conseguentemente misure incerte e difficili. Ne segue necessariamente che con periodi brevi non è possibile dilatare le immagini tanto da allungare notevolmente i tratti della lastra corrispondenti ai singoli semiperiodi: quello che si guadagna in distanza si perde in esattezza.

Quando si tratta di misure di scariche, senza ferro, poco smorzate, questi inconvenienti si avvertono meno, perchè sono compensati dal numero grande di scintilline che si possono contare; ma nel caso in cui si debba eseguire la misura ad ogni periodo, e che il periodo sia breve, questi inconvenienti si mostrano in modo molto nocivo.

Le misure che qui riportiamo sono state eseguite appunto di periodo in periodo.

Prendiamo ora dal libro delle esperienze i risultati ottenuti:

Condensatore ad aria C = cm. 3593. Distanza esplosiva mm. 5.

Solenoide solo

Valore sperimentale del periodo	0,00000327
	325
	328
	327
	324
	325
	320
	321
Valore medio	0,00000325

Solenoide con nucleo massiccio di rame

Valore sperimentale del periodo	0,00000262
	263
	260
	259
	257
	264
	259
	265
Valore medio	0,00000261

Solenoide con nucleo di fili finissimi di acciaio (peso gr. 30) diametro cm. 0,005.

N. d'ord. dei successivi periodi . . .	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Valori sperimentali del periodo . ,	0,00000421	...396	...463	...408	...508	...454	...569	...573
	426	377	485	413	537	—	—	—
	423	432	429	473	519	530	602	—
	378	448	435	472	502	—	—	—
	358	418	504	463	489	—	—	—
	400	413	458	482	449	525	479	538
Valori medi	0,00000401	...414	...462	...452	...501	...503	...550	.. 555

Solenoide con nucleo di fili di acciaio di cm. 0,005 di diam. (peso gr. 92).

N. d'ord. dei periodi	1°	2°	3°	4°
Valori sperimentali del periodo	0,00000595	...710	...1189	...1375
	596	837	981	1201
	626	835	1156	—
Valori medi.	0,00000606	...794	...1109	...1288

Come si vede, l'andamento di queste esperienze conferma pienamente le osservazioni che noi avevamo fatte a proposito delle due serie precedenti.

Serie IV.

5. Riportiamo ancora un'altra serie di misure che offre un notevole interesse.

Abbiamo avvolto su di un tubetto di vetro con filo di rame del diametro di mm. 1,45, un rocchetto a quattro strati, per una lunghezza di cm. 5, con un numero totale di spire di circa 120. In questo rocchetto si potevano introdurre due nuclei, uno di ferro dolce massiccio, di forma prismatica a sezione quadra di 5 cm. di lunghezza e di 0,55 cm. di lato; l'altro di magnetite, delle stesse dimensioni del primo, tagliato da un cristallo di questo minerale.

Naturalmente il ferro dolce presentava una permeabilità magnetica molto superiore a quella della magnetite, mentre questa aveva una resistenza elettrica molto maggiore ed era magneticamente assai dura.

Abbiamo collegato il rocchetto in parola, una volta col condensatore a lastre di vetro della capacità di cm. 98100, ed un'altra con il condensatore ad aria della capacità di cm. 14310; in tutti e due i casi abbiamo fatto avvenire le scariche misurandone nel solito modo il periodo di oscillazione, quando nel rocchetto non vi era alcun nucleo, quando vi era il ferro e quando vi era la magnetite.

La misura dei successivi mezzi periodi costituenti ogni scarica quando il rocchetto contiene il nucleo di ferro, dà in questo caso un valore appena crescente sul finire della scarica, contrariamente a quanto abbiamo visto avvenire di solito, mentre lo smorzamento è sempre molto notevole; il periodo di oscillazione risulta per la frequenza più elevata che abbiamo avuto in questa serie, nettamente *minore* quando è introdotto il ferro nel rocchetto di quando non c'è; per la frequenza più bassa risulta invece press'a poco lo stesso in tutti e due questi casi. Siamo dunque nelle condizioni previste dalla teoria (vedi nota citata a pag. 162) nelle quali l'introduzione del nucleo di ferro può notevolmente diminuire l'autoinduzione.

Se invece introduciamo la magnetite, abbiamo evidente il solito fenomeno dell'aumento graduale del periodo col progredire della scarica, e l'aumento di ciascun periodo rispetto al valore che si ha senza il nucleo di magnetite.

Riportiamo i risultati delle misure eseguite su due lastre, una delle quali era stata ottenuta col ferro nel rocchetto, l'altra con la magnetite; i valori riferiti esprimono la durata dei successivi periodi completi dedotti dalla misura di ogni mezzo periodo. In tutti e due i casi si adoperava lo stesso condensatore.

Durata dei successivi periodi di una scarica col nucleo di ferro nel rocchetto

0,0000175 ...172 ...174 ...178 ...178 ...180

col nucleo di magnetite

0,0000184 ...182 ...197 ...199 ...218 ...214

Ecco poi la media dei valori ottenuti da diverse misure:

Condensatore della capacità di cm.:	98100	14310
Durata del periodo di oscillazione senza nucleo sec.	0,0000177	0,00000652
con nucleo di ferro sec.	0,0000176	0,00000641
con nucleo di magnetite sec.	0,0000201	0,00000741

Lo smorzamento della scarica è un poco superiore col ferro che con la magnetite, mentre la magnetizzazione è molto maggiore nel secondo caso, pur essendo il materiale magneticamente molto più duro e meno permeabile; ciò è dovuto alla resistenza specifica elevata della magnetite che porta una considerevole diminuzione delle correnti di Foucault. Così queste misure ci fanno vedere quanto sia grande l'energia dissipata da correnti parassite e quale importanza abbiano sullo smorzamento.

6. Le ricerche sperimentali qui riferite sono dunque una piena conferma delle considerazioni teoriche da noi esposte nella citata Nota; esse inoltre mostrano con evidenza che quando abbiamo il ferro nel rocchetto, la scarica cessa di essere un fenomeno periodico e la durata delle successive oscillazioni aumenta col procedere della scarica e cioè col diminuire della intensità del campo magnetizzante. In altre parole, in questi campi magnetici rapidamente variabili, la dipendenza di μ dalla forza magnetizzante ha un andamento analogo a quello che si ha per variazioni lente del campo. Questi notevoli mutamenti di periodo che riscontriamo in una scarica stessa, sono una chiara conferma di quanto abbiamo esposto nel riferire lo studio della scarica in fili di ferro.

In queste nostre esperienze abbiamo nettamente separati gli effetti della magnetizzazione del ferro da quelli delle correnti di Foucault, e abbiamo mostrato come si possano scegliere opportunamente le condizioni sperimentali in modo da avere prevalente l'uno o l'altro di questi effetti.

Dal materiale sperimentale raccolto si potrebbe passare alla determinazione sperimentale del valore di μ. Per altro avvertiamo che mentre queste ricerche si sono ottimamente prestate ad accrescere e a render chiare ed esatte le nostre cognizioni sul modo col quale avviene la scarica quando nel campo magnetico da essa generato si trova del ferro, esse invece offrono una strada indiretta e complicata per passare dal valore del periodo a

quello di μ; e ad ogni modo non portano che alla determinazione di un valore medio.

Per lo studio di μ abbiamo però istituito ricerche in cui si determinano direttamente i cicli di magnetizzazione; riferiremo prossimamente sui principali risultati ottenuti.

Matematica. — *Sui covarianti angolari di una forma differenziale di ordine superiore.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

La denominazione di *covariante angolare* che mi piace di introdurre per una certa classe di covarianti di una forma differenziale, non ha altra ragione che una reminiscenza relativa alle forme differenziali quadratiche, per le quali si conosce un covariante bilineare che, nella interpretazione geometrica di quelle forme, corrisponde al numeratore dell'espressione introdotta dal Beltrami come *coseno dell'angolo* di due direzioni.

Per i casi più complessi che quelli delle ordinarie forme differenziali quadratiche, l'interpretazione geometrica della detta classe di covarianti ci sfugge, ma non sarà ciononpertanto inopportuno conservare la denominazione, la quale servirà a rammentarne immediatamente l'origine.

Le considerazioni che svilupperò in questa breve Nota sono semplicissime, ma non perciò esse mi sembrano meno degne di essere rilevate.

Per una forma differenziale quadratica

$$\sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, dx_j \tag{1}$$

è *covariante* la forma

$$\sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, \delta x_j \tag{2}$$

dove con δx_j si indica una serie di differenziali cogredienti ai dx_j.

Se consideriamo, invece della forma differenziale quadratica, la forma completa di 2° ordine:

$$\sum_{i} X_i\, d^2x_i + \sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, dx_j, \tag{3}$$

è facile verificare che è covariante l'espressione

$$\sum_{i} X_i\, \delta dx_i + \sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, \delta x_j \tag{4}$$

formata anch'essa mediante i due simboli differenziali d e δ; scambiando

fra loro questi due, se non se ne ammette la permutabilità, si ha un'altra espressione covariante.

Con una trasformazione di variabili i coefficienti di (3) si trasformano colle formole:

$$(5) \qquad X_i = \sum_h Y_h \frac{\partial y_h}{\partial x_i} \quad , \quad X_{ij} = \sum_{hk} Y_{hk} \frac{\partial y_h}{\partial x_i} \frac{\partial y_k}{\partial x_j} + \sum_h Y_h \frac{\partial^2 y_h}{\partial x_i \partial x_j}$$

mentre si ha:

$$(6) \qquad dx_i = \sum_l \frac{\partial x_i}{\partial y_l} dy_l \quad , \quad \delta dx_i = \sum_{lt} \frac{\partial^2 x_i}{\partial y_l \partial y_t} dy_l \delta y_t + \sum_l \frac{\partial x_i}{\partial y_l} \delta dy_l$$

onde sostituendo in (4) e osservando che

$$\sum_i \frac{\partial y_h}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial y_l}$$

è eguale a 1 solo se $l = h$ ed è zero in ogni caso e che

$$\sum_i \frac{\partial y_h}{\partial x_i} \frac{\partial^2 x_i}{\partial y_l \partial y_t} + \sum_{ij} \frac{\partial^2 y_h}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\partial x_i}{\partial y_l} \frac{\partial x_j}{\partial y_t} = 0$$

si ottiene

$$\sum_h Y_h \delta dy_h + \sum_{hk} Y_{hk} dy_h \delta y_k$$

il che dimostra la covarianza di (4).

Ora ci domandiamo: per una forma differenziale generale di ordine r, di quelle considerate ripetutamente in altri miei precedenti lavori:

$$(7) \qquad \sum_{m=1}^{r} \sum_j X_{j_1 \dots j_m} \delta^{(r)}_{j_1 \cdots j_m},$$

qual'è l'estensione dei covarianti (4)?

Ricordiamo cosa sono e come sono formate le espressioni differenziali δ. Esse sono i coefficienti delle derivate di f nello sviluppo del differenziale r^{mo} di f stessa; la loro espressione l'abbiamo già trovata nei nostri precedenti lavori ed è

$$(8) \qquad \frac{1}{m!} S_j \sum_i \frac{r!}{i_1! \dots i_m! \mu_1! \dots \mu_s!} d^{i_1} x_{j_1} \dots d^{i_m} x_{j_m}$$

in cui il $\sum_i$ si estende a tutti i valori delle i interi positivi maggiori di zero per cui sia

$$i_1 + \cdots + i_m = r,$$

e $\mu_1 \dots \mu_s$ indicano in generale quante delle i sono eguali rispettivamente ad $i_1 \dots i_s$ (le sole fra le i che si suppongano fra loro diverse); infine S_j indica la somma dei risultati ottenuti presentando le j in tutti gli $m!$ modi possibili fra loro. In tal modo $m!\,\delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m}$ risulta simmetrico nelle j, e viene a rappresentare la somma di tutti i coefficienti dei termini contenenti la derivata

$$\frac{\partial^m f}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_m}} \tag{9}$$

nello sviluppo generale di $d^r f$.

Ma supponiamo che invece di un solo simbolo differenziale d se ne considerino r *diversi* e si indichino con

$$d_1 , d_2 , \dots d_r$$

che si applichino successivamente alla f formando

$$d_r\, d_{r-1} \dots d_2\, d_1 \,.\, f, \tag{10}$$

invece di $d^r f$.

Come si esprimerà lo sviluppo di (10)? Da ogni termine di $d^r f$ come si potrà dedurre ogni termine di (10)?

La considerazione di ciò diventerà più facile senza mutare nella sua sostanza, se invece di immaginare diversi fra loro gli indici j li immaginiamo tutti fra loro eguali, e per un momento sopprimiamo l'indice alle x.

Evidentemente in luogo di ogni termine

$$\frac{r!}{i_1! \dots \mu_1! \dots} d^{i_1} x \dots d^{i_m} x \quad , \qquad \left(\sum_{\rho=1}^{m} i_s = r \right) \tag{11}$$

si otterrà la somma di tutti quelli ricavati nel seguente modo: degli r simboli d fra loro diversi scegliamone prima un gruppo di i_1 di essi, distribuiamoli cogli indici in ordine decrescente come in (10) e anteponiamoli alla x_{j_1}; indi i_2 dei restanti ordinati come in (10) e anteponiamoli a x_{j_2}, e così di seguito.

Facciamo in tutti i modi possibili *fra loro diversi* questa distribuzione degli r simboli d; e facciamo la somma di tutti i termini ottenuti; questa somma composta esattamente di $\frac{r!}{i_1! \dots \mu_1! \dots}$ termini starà al posto della (11); se le d diventano tutte eguali, questa somma diventa la (11).

Dopo ciò si comprende come, posto lo sviluppo del differenziale (10) sotto la forma

$$\sum_{m=1}^{r} \sum_{j_1 \dots j_m} \frac{\partial^m f}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_m}} \Delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m} , \tag{12}$$

la $\Delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m}$ si formi dalla $\delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m}$ operando su ciascun termine di questo in modo analogo a quanto si è operato su (11).

Così per $r = 2$ è:

$$\Delta^{(2)}_{j} = d_2\, d_1\, x_j \quad , \quad \Delta^{(2)}_{j_1 j_2} = \frac{1}{2} \mathrm{S}_j\, d_1\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2} ,$$

e per $r = 3$ è:

$$\Delta^{(3)}_{j} = d_3\, d_2\, d_1\, x_j \ ,$$

$$\Delta^{(3)}_{j_1 j_2} = \frac{1}{2} \mathrm{S}_j [d_2\, d_1\, x_{j_1}\, d_3\, x_{j_2} + d_3\, d_2\, x_{j_1}\, d_1\, x_{j_2} + d_3\, d_1\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2}]$$

$$\Delta^{(3)}_{j_1 j_2 j_3} = \frac{1}{6} \mathrm{S}_j\, d_3\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2}\, d_1\, x_{j_3} .$$

Se ora consideriamo insieme alla (7) la espressione:

$$\sum_{m=1}^{s} \sum_{j} \mathrm{X}_{j_1 \dots j_m}\, \Delta^{(s)}_{j_1 \dots j_m} , \qquad (s \leq r) \tag{13}$$

i coefficienti di questa, con una trasformazione di variabili, si trasformano precisamente come i coefficienti della (7), perchè facilmente si vede che sia gli uni che gli altri si trasformano come le derivate parziali (9) di f [1].

Di qui ne viene che (13) per qualunque $s \leq r$ rappresenta un covariante di (7), e similmente saranno covarianti di (7) quelle altre espressioni ottenute da (13) facendo identici fra loro alcuni dei simboli differenziali d.

Se nella (7) i coefficienti a $1, 2, \dots \mu - 1$ indici si suppongono zero, il che porta che il sommatorio rispetto ad m in (7) si estenda da μ ad r (specializzazioni che sono di carattere invariantivo perchè allora la forma di (7) si conserva colla trasformazione di variabili) anche da μ ad r deve estendersi il sommatorio rispetto ad m nella (13).

Tutte queste espressioni (13), delle quali le prime sono quelle rappresentate da (2) e (4), le chiameremo, per distinguerle, e per la ragione detta in principio, i *covarianti angolari* della forma differenziale di ordine qualunque, senza la pretesa di dare con ciò ad esse alcun significato geometrico.

[1] V. la mia Nota: *Su di un invariante simultaneo* ecc. Rendiconti Ist. Lomb. (2), t. XXXV, 1902, pp. 691-700.

Matematica. — *Sopra le funzioni che hanno derivata in ogni punto.* Nota di BEPPO LEVI, presentata dal Socio C. SEGRE.

Nei numeri 5-7 della mia Nota *Sulle funzioni derivate*, pubblicata in questi Rendiconti, vol. XV, 1° sem., pag. 674, mi sono occupato brevemente delle proprietà che ad una funzione conseguono dall'ipotesi che essa abbia derivata determinata — finita od infinita — in ogni punto. A quelle osservazioni voglio aggiungere alcuni sviluppi che non mi paiono privi d'interesse.

1. Premetterò il lemma seguente:

Se una funzione continua $f(x)$ *è tale che in tutti i segmenti dell'aggregato complementare ad un certo aggregato perfetto non denso* T *ha rapporto incrementale* $\leq \alpha$ (α *essendo un numero finito arbitrariamente assegnato*), *esiste in* T *un aggregato denso di punti in cui una derivata a sinistra di* $f(x)$ *è* $\leq \alpha + \eta$, *qualunque sia il numero positivo assegnato* η.

Sia invero S l'aggregato dei segmenti complementari a T e sia $m \ldots n$ ($m < n$) un segmento di S: si ha, per ipotesi, $r[f(x), m, n] \leq \alpha$; per la continuità di $f(x)$ esiste quindi un p tale che, qualunque sia $q < p$, $r[f(x), m, n + q] \leq \alpha + \eta$. Poichè, per ipotesi, T è non denso, in $n \ldots n + p$ esistono segmenti di S, e perchè T è perfetto, esistono di questi segmenti interamente contenuti in tale intervallo. Sia $m_1 \ldots n_1$ uno di questi segmenti (onde $m < n < m_1 < n_1 < n + p$); esisterà un numero p_1 tale che, qualunque sia $q_1 < p_1$, $r[f(x), m_1, n_1 + q_1] \leq \alpha + \eta$. Sia $n_1 + p_1'$ un numero qualunque $> n_1$ e minore di ciascuno dei numeri $n_1 + p_1$, $n + p$. Nell'intervallo $n_1 \ldots n_1 + p_1'$ esisteranno ancora segmenti di S, e sia $m_2 \ldots n_2$ uno di essi: sia ancora p_2 un numero tale che, qualunque sia $q_2 < p_2$, $r[f(x), m_2, n_2 + q_2] \leq \alpha + \eta$ e sia $n_2 + p_2' \leq (n + p, n_1 + p_1, n_2 + p_2)$.

Proseguendo in questa costruzione si determinerà una successione illimitata di intervalli $m \ldots n + p$, $m_1 \ldots n_1 + p_1'$, $m_2 \ldots n_2 + p_2'$, ... contenuti ciascuno nei precedenti; e le loro ampiezze, a cominciare dal secondo sono rispettivamente minori di $p_1, p_1', \ldots$ e si può quindi supporre tendano a 0, valendosi dell'arbitrarietà di questi numeri. Questi segmenti avranno quindi un punto limite l interno a tutti e si avrà perciò

$$r[f(x), m_i, l] \leq \alpha + \eta.$$

I punti m_i si avvicinano indefinitamente ad l; quindi una derivata a sinistra di $f(x)$ in l sarà certo $\leq \alpha + \eta$. D'altra parte si osservi che: 1°. l è

punto limite degli estremi n , n_1 , n_2 ... di segmenti di S; quindi appartiene a T. 2°. Si ha $l - n < p$ e p si può assumere piccolo a piacere; quindi ogni estremo destro n di segmenti di S è limite di punti l; siccome i punti n costituiscono un aggregato denso in T, lo stesso avverrà dei punti l.

Evidentemente il ragionamento si può ripetere per dimostrare l'analoga proposizione per le derivate a destra; ma si può fare di più: determinato p e $m_1 \ldots n_1$ come sopra si disse, si scelga r_1 tale che $n < m_1 - r_1 < m_1$ e che, qualunque sia $s_1 < r_1$ sia $r[f(x), m_1 - s_1 , n_1] \leq \alpha + \eta$; poi si scelga il segmento $m_2 \ldots n_2$ di S nell'intervallo $m_1 - r_1 \ldots m_1$ e si determini p_2 in modo che $n_2 < n_2 + p_2 < m_1$ e che, qualunque sia $q_2 < p_2$, sia $r[f(x), m_2 , n_2 + q_2] \leq \alpha + \eta$. E così si prosegua prendendo i punti $n + p$, $n_2 + p_2$, $n_4 + p_4 \ldots$ rispettivamente a destra dei punti $n\, n_2\, n_4 \ldots$ e i punti $m_1 - r_1$, $m_3 - r_3 , \ldots$ rispettivamente a sinistra di $m_1 , m_3 , \ldots$ I segmenti $m \ldots n + p$, $m_1 - r_1 \ldots n_1$, $m_2 \ldots n_2 + p_2$, $m_3 - r_3 \ldots n_3$, ... avranno ancora un punto limite l' per cui sarà

$$r[f(x) , m_{2i} , l'] \leq \alpha + \eta \qquad r[f(x) , l' , n_{2i+1}] \leq \alpha + \eta .$$

Nel punto l' sarà quindi $\leq \alpha + \eta$ tanto una almeno delle derivate a sinistra quanto una almeno delle derivate a destra. Così:

Nelle stesse ipotesi dell'enunciato precedente esiste pure in T *un aggregato denso di punti in cui una almeno delle derivate così a destra come a sinistra è* $\leq \alpha + \eta$.

Il numero η *si può anche supporre* $= 0$. Basterà infatti, nei precedenti ragionamenti, considerare al luogo del numero fisso η una successione di numeri $\eta , \eta_1 , \eta_2 \ldots$ tali che $\lim_{i=\infty} \eta_i = 0$ e supporre i successivi rapporti incrementali minori rispettivamente di $\alpha + \eta , \alpha + \eta_1 , \alpha + \eta_2 , \ldots$ [1].

2. In forza di questo lemma si può enunciare che:

Se una funzione continua $f(x)$ *ha derivata determinata in ogni punto, l'aggregato dei punti in cui tal derivata vale* $+\infty$ *non può esser denso in un aggregato perfetto* T, *complementare ad un aggregato di segmenti in cui il rapporto incrementale di* $f(x)$ *sia* $\leq \alpha$, *dove* α *è un numero finito arbitrario.*

Infatti in T sarebbe pur denso un aggregato di punti in cui la derivata di $f(x)$ sarebbe $\leq \alpha$: in tutti i punti di T l'oscillazione della derivata,

[1] Facile corollario di questa proposizione è che *se* $f(x)$ *è una funzione continua costante a tratti, nell'aggregato complementare dei tratti di invariabilità di* $f(x)$ *è denso un aggregato di punti in cui una almeno delle derivate a destra e a sinistra della funzione è minore d'un numero positivo arbitrariamente assegnato,* ed anche *è precisamente nulla* (Cfr. Schoenflies, *Bericht ü. die Mengenlehre,* pag. 169, dove il risultato è ottenuto con procedimento del tutto differente).

rapporto a T sarebbe quindi $= +\infty$. Ora ciò è assurdo, perchè essa derivata è una funzione della 1ª classe del Baire.

3. Possiamo dedurre di qui che:

L'aggregato dei punti in cui una funzione continua $f(x)$ avente derivata determinata ovunque ha derivata infinita ha misura nulla (1).

Si supponga infatti che l'aggregato A dei punti in cui $f'(x) = +\infty$ abbia misura $\mu > 0$. Sia λ la misura dell'intervallo totale in cui la funzione si considera; fissato arbitrariamente un $\mu' > 0$ e $< \mu$ si può determinare un aggregato S' di segmenti contenenti *nel loro interno* tutti i punti dell'aggregato complementare di A ed avente misura $\leq \lambda - \mu'$. L'aggregato perfetto A' complementare a questo aggregato di segmenti è interamente contenuto in A; quindi in esso $f'(x) = +\infty$. La sua misura è $\leq \mu'$

Si ordinino i segmenti di S' in un ordine determinato: se per uno di essi avviene che esso sia contenuto in un intervallo tale che la parte di A' contenutavi abbia misura nulla, gli estremi destro e sinistro d'un tale intervallo saranno estremi destro e sinistro rispettivamente di segmenti di S' ovvero sono punti di condensazione di questi estremi; cosicchè, considerando ordinatamente, nell'ordine prestabilito, questi segmenti si potranno rinchiudere nei segmenti di un altro aggregato di segmenti S, tale che l'aggregato complementare T è interamente contenuto in A', ha la misura μ' di A' e la parte di esso contenuta in un intervallo qualsiasi non ha mai misura nulla.

Fra i segmenti di S *ve n'ha infiniti in cui il rapporto incrementale di $f(x)$ è < 0; e precisamente gli estremi di questi segmenti formano un aggregato denso in* T.

Si supponga infatti che così non fosse e sia $\alpha \ldots \beta$ un intervallo contenente punti di T e tale che il rapporto incrementale di $f(x)$ in ogni segmento di S contenuto in esso sia > 0. Sia $f(\beta) - f(\alpha) = \mathrm{I}$ e sia ν (certo > 0) la misura della parte di T contenuta in $\alpha \ldots \beta$. Sia π il primo punto di T seguente α (interno ad $\alpha \ldots \beta$) e sia $\pi \ldots \pi + \chi$ un qualunque intervallo interno ad $\alpha \ldots \beta$ tale che $r[f(x), \pi, \pi + \chi] > \frac{\mathrm{I}}{\nu}$ e che $\pi + \chi$ sia estremo sinistro d'un segmento S. Sia π_1 il primo punto di T interno ad $\alpha \ldots \beta$ e seguente $\pi + \chi$; si operi sopra π_1 come or ora sopra π, e così si prosegua sui punti $\pi_2, \pi_3, \ldots$ successivamente ottenuti e sui loro punti li-

(1) È facile vedere che, al contrario, questo aggregato potrebbe avere misura finita qualunque se la funzione non avesse derivata in ogni punto.

Avvicinando questa proposizione a quella enunciata nel n. 2 della Nota sopra citata si potrà dire che: *condizione necessaria e sufficiente perchè una funzione avente derivata ovunque sia — a meno d'una costante — l'integrale indefinito (nel senso del Lebesgue) della propria derivata è che questo integrale esista e che abbia misura nulla l'aggregato dei valori della funzione in ogni aggregato di punti di misura nulla* (Cfr. il n. 6 della Nota presente).

miti, qualora qualche successione di questi punti si condensasse verso un punto interno ad $\alpha \dots \beta$. Si determinerà una serie di segmenti (1) contenenti nel loro interno la parte di T interna ad $\alpha \dots \beta$ ed i cui segmenti complementari appartengono tutti ad S. La misura totale di questi segmenti sarà $> \nu$; quindi la somma degli incrementi di $f(x)$ in essi è $> \frac{\mathrm{I}}{\nu} \nu = \mathrm{I}$: se in tutti i segmenti di S interni ad $\alpha \dots \beta$ l'incremento di $f(x)$ fosse > 0, sarebbe $f(\beta) - f(\alpha) > \mathrm{I}$, contro l'ipotesi.

Si applichi allora il ragionamento del n. 1 scegliendo sempre i segmenti $m_i \dots n_i$ fra quelli in cui il rapporto incrementale di $f(x)$ è ≤ 0: si giungerà alla contraddizione già rilevata al n. 2 (con $\alpha = 0$). Così è provata la nostra proposizione.

4. Se ora si riprende la proposizione dimostrata nel n. 6 della mia Nota sopra citata, si vede che:

La differenza di due funzioni aventi la stessa derivata in ogni punto non può aver derivata in ogni punto senza ridursi ad una costante.

Per vero se due funzioni hanno derivata, e precisamente la stessa derivata in ogni punto, la loro differenza ha derivata in tutti i punti che non appartengono all'aggregato dei punti in cui la derivata data assume i valori $\pm \infty$; in questi punti poi la derivata può esistere o non, esser finita od infinita: ma per la proposizione ora dimostrata questo aggregato ha misura nulla; se allora si suppone che anche in essi la differenza considerata abbia derivata, si può applicare la proposizione del citato n. 6 della Nota precedente e concludere che tal derivata della differenza è nulla in ogni punto.

In altri termini:

Se una funzione ha derivata in ogni punto, essa è determinata dai valori della derivata, a meno di una costante o di una funzione $\varphi(x)$ che non ha derivata in ogni punto (2).

È facile vedere che la funzione $\varphi(x)$ non può nemmeno soddisfare alle condizioni — più larghe di quella di aver derivata — che sia, per ogni x,

$$\lim_{h=0} \frac{\varphi(x+h) - 2\varphi(x) + \varphi(x-h)}{h} = 0$$

e che esista una successione di numeri $h_1 h_2 \dots$ decrescenti e tendenti a 0 tali che esista, per ogni x, il $\lim_{i=\infty} r[\varphi(x), x, x+h_i]$ (3).

(1) Questo ragionamento ha grande affinità con quello discusso nella mia Nota: *Ancora alcune osservazioni sulle funzioni derivate* (Questi Rendiconti, questo volume) e, in qualche piccolo particolare, può essere regolarizzato imitando i ragionamenti di quella Nota.

(2) Inesattamente quindi al n. 5 della Nota citata si afferma che la funzione è determinata dalla sua derivata, a meno d'una costante.

(3) Infatti dalla relazione $\lim_{h=0} \frac{\varphi(x+h) - 2\varphi(x) + \varphi(x-h)}{h} = 0$ segue anzitutto

5. Le osservazioni dei numeri precedenti indicano come si possa costruire in un determinato intervallo $a \ldots b$ una funzione avente derivata in ogni punto, e derivata infinita nei punti di un determinato aggregato G, perfetto di misura nulla.

Sia cioè S l'aggregato dei segmenti complementari di G; si ordinino i segmenti di S in una serie semplicemente infinita (che si può, per fissare le idee, supporre disposta secondo le lunghezze crescenti) e a ciascun segmento s_i della serie si faccia corrispondere un numero positivo a_i in modo che, detta σ_i la lunghezza di s_i e A un numero finito arbitrariamente assegnato, sia

$$\lim_{i=\infty} \frac{a_i}{\sigma_i} = +\infty \qquad \sum a_i \leq A \ (^1).$$

In ciascun intervallo s_i si definisca quindi una funzione continua, derivabile, avente derivata infinita negli estremi dell'intervallo (e che per semplicità si potrà supporre monotona) e che nell'intervallo medesimo assuma l'incremento a_i. In ogni punto dell'aggregato S risulterà definita una funzione $f(x)$, derivata della funzione considerata nell'intervallo cui il punto

---

che la funzione $\varphi(x)$ soddisfa al teorema della media: *se in un certo intervallo* $\alpha \ldots \beta$ *il rapporto incrementale della funzione è* k, *esiste nell'intervallo almeno un punto in cui la funzione ha derivata, e precisamente uguale a* k (Cfr. Harnack, Math. Ann. 23, pag. 249, *Lehrsatz 6*): dalla relazione medesima segue inoltre che le derivate a destra e le derivate a sinistra della $\varphi(x)$ sono uguali in ogni punto. È facile allora vedere che si può ripetere il ragionamento con cui si stabilisce, per le funzioni aventi derivata ovunque, il teorema del Darboux (V. p. es. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration*, Paris, 1904, pag. 89) e dire che: *se* A *e* B *sono numeri compresi fra le derivate superiore ed inferiore di* $\varphi(x)$ *rispettivamente nei punti* α, β, *esiste nell'intervallo* $\alpha \ldots \beta$ *almeno un punto in cui* $\varphi(x)$ *ha derivata e precisamente derivata uguale ad un numero* C *arbitrariamente assegnato fra* A *e* B. Si consideri allora la funzione di 1ª classe del Baire $\lim_{i=\infty} r[\varphi(x)\, x\, x + h_i]$: ad essa, dopo le cose precedenti, si applicano tutti i ragionamenti del n. 6 della mia Nota già citata, onde si può concludere che in ogni punto $\lim_{i=\infty} r[\varphi(x)\, x\, x + h_i] = 0$, e quindi la derivata di $\varphi(x)$ è nulla in ogni punto ove essa esiste. Ravvicinando questo fatto alla generalizzazione ora ricordata del teorema del Darboux si conclude che in ogni punto $\varphi(x)$ ha derivata nulla.

(1) Basterà, per es., scomporre la $\sum_1^\infty \sigma_i$ in somme parziali $\sum_{i=m_\alpha}^{i=m_{\alpha+1}} \sigma_i$ in modo che, posto

$$\sum_1^\infty \sigma_i = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=j} \sum_{i=m_\alpha}^{i=m_{\alpha+1}} \sigma_i + R_{j+1}, \text{ sia per ogni } j \sum_{i=m_{j+1}}^{i=m_{j+2}} \sigma_i > \frac{1}{2} R_{j+1}$$

e assumere quindi $a_i = \frac{A}{2(b-a)} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{\alpha-1} \sigma_i$ per tutti gli i compresi fra m_α e $m_{\alpha+1}$.

appartiene. Si completi la definizione di $f(x)$ ponendola $= +\infty$ nei punti di G e si ponga infine

$$F(x) = \int_a^x f(x)\,dx .$$

Sarà $F(a) = 0$, $F(b) = \sum a_i \leq A$; inoltre $F(x)$ sarà monotona e quindi, per ogni x, $F(x) \leq A$; infine

$$r[F(x), x, x+h] = \frac{1}{h}\int_x^{x+h} f(x)\,dx .$$

Se allora esiste un h_1 tale che l'intervallo $x \ldots x+h_1$ sia interamente contenuto in un segmento s_i, è evidentemente

$$\lim_{h=0} r[F(x), x, x+h] = f(x);$$

se invece un tale h_1 non esiste, si chiamino generalmente s_t gli s_i appartenenti ad $x \ldots x+h$; sarà

$$\int_x^{x+h} f(x)\,dx = \sum_t a_t = \sum_t \frac{a_t}{\sigma_t}\sigma_t$$

ed

$$h = \sum_t \sigma_t .$$

Quindi il valore di $r[F(x), x, x+h]$ sarà maggiore del minimo valore dei rapporti $\frac{a_t}{\sigma_t}$; diminuendo h diminuiscono i σ_t e cresce quindi indefinitamente il loro posto nella serie dei σ_i; quindi, per h sufficientemente piccolo, il minimo nominato di $\frac{a_t}{\sigma_t}$ diviene grande a piacere e

$$\lim_{h=0} r[F(x), x, x+h] = +\infty = f(x).$$

Ugualmente si ragiona nel calcolo del $\lim r[F(x), x, x-h]$.

In ogni punto adunque la funzione $F(x)$ ha per derivata $f(x)$.

6. Basta ora aggiungere alla funzione $F(x)$ una funzione (del tipo di quelle dell'Harnack) [1] costante a tratti nei segmenti s_i, per ottenere un'altra funzione avente ancora derivata in ogni punto, e la stessa derivata di $F(x)$, ma non identica a questa. E la nuova funzione potrà avere nell'intervallo $a \ldots b$ un incremento arbitrario mentre, assumendo A sufficientemente piccolo, si potrà supporre che l'integrale della sua derivata sia piccolo a piacere [2].

[1] Harnack, *Math. Ann.* 24, p. 227-230; Schoenflies, *Bericht ü. die Mengenlehre*, Jahresberichte d. d. Math.-Verein. 8-1900, p. 171.

[2] Si deduce l'indipendenza delle due condizioni enunciate nella nota al n. 3 come necessarie e sufficienti per la validità del teorema fondamentale del calcolo integrale, nel caso di funzioni aventi derivata ovunque.

Fisica matematica. — *Sull'induzione magnetica.* Nota del dott. Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Un caso notevole d'integrazione della Δ_2 si presenta nel problema dell'induzione magnetica per i corpi isotropi (1).

Noi supponiamo che un corpo magnetico isotropo S, limitato da una superficie σ, sia posto in un campo magnetico del quale la nota funzione W rappresenti la funzione potenziale. Sia k una costante positiva, che esprime il coefficiente di magnetizzazione del corpo S. Il problema di determinare la magnetizzazione, assunta da S in queste circostanze, si traduce analiticamente in quello di determinare un integrale φ della $\Delta_2 \varphi = 0$, che verifichi anche l'equazione

$$\text{(1)} \qquad W + \varphi - k \int \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 0;$$

dove il simbolo $\frac{d}{dn}$ rappresenta la derivata sulla normale, volta verso l'interno di S; l'integrale si estende a tutta la superficie; e la grandezza $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}$ denota l'intervallo fra il polo A_0, di coordinate x_0, y_0, z_0, nel quale si cerca di determinare la funzione φ, e un altro punto A, di coordinate x, y, z, che qui varia sulla superficie σ.

Noi vogliamo restringerci a quei campi S dei quali la superficie σ non presenti concavità; ma non omettiamo peraltro dal nostro studio il caso che tale superficie σ possa presentare facce piane, così disposte che il piano di ognuna di queste facce lasci tutto da una parte il campo S. Tenendo tale ipotesi, che lascia ancora una grandissima libertà alla forma del campo S, noi vogliamo, in un arbitrario polo A_0, di coordinate x_0, y_0, z_0, contenuto in questo campo, determinare $\varphi(x_0, y_0, z_0)$.

Un notissimo teorema lascia scrivere la formula

$$\text{(2)} \qquad 4\pi\varphi = \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} \right) d\sigma,$$

(1) Il prof. Boggio in una sua Nota pubblicata nei Rendiconti di Parigi, e poi tradotta in italiano nel Nuovo Cimento, marzo 1906, risolve per integrali definiti, con molta eleganza, preferibile di certo alla pesantezza di questo nostro metodo, il problema dell'induzione magnetica per la sfera isotropa. Rimandiamo il lettore alle indicazioni ivi contenute sui notevoli lavori del Somigliana a proposito dello stesso tema. I due Autori hanno, nel caso della sfera, espresso la funzione φ per integrali definiti.

valida per ogni funzione φ, regolare in S, e soggetta ivi alla condizione $\Delta_2 \varphi = 0$. Da (2) si ricava

$$-k\int \frac{d\varphi}{dn}\frac{1}{r}\,d\sigma = 4\pi k\varphi - k\int \varphi\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,d\sigma.$$

Sostituendo in (1), otteniamo subito

$$(3)\qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1}\int \varphi(x, y, z)\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,d\sigma.$$

Quest'*equazione integrale* rientra in quelle che si possono integrare coi metodi di Volterra, Fredholm, Hilbert; ma è più semplice un metodo di approssimazioni successive, che ora qui indicheremo, il quale ci darà, in ogni successiva approssimazione, chiara idea del corrispondente errore.

Osserviamo intanto che φ deve essere una funzione finita, e che, anche in modo molto grossolano, si può sempre stabilire un criterio per determinare un numero Φ, che non sia superato da alcun valore di $|\varphi|$, fra quelli che $|\varphi|$ può acquistare sopra σ. Il numero $\frac{k}{4\pi k + 1}$ può, poi, scriversi $\frac{\alpha}{4\pi}$, dove α è un numero positivo fisso < 1. Oltre a ciò l'integrale

$$\int \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,d\sigma = \int \left|\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\right| d\sigma$$

rappresenta l'angolo visuale della superficie σ da A_0, perciò non supera certamente 4π. Da tutte queste osservazioni, si deduce subito che il modulo dell'espressione

$$\frac{k}{4\pi k + 1}\int \varphi(x, y, z)\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,d\sigma$$

non supera $\alpha\Phi$, dove dunque α rappresenta un numero positivo fisso < 1.

Se ora poniamo semplicemente

$$(a)\qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_1(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1},$$

invece di (3), l'errore $|\varepsilon_1|$, che così facciamo nella determinazione di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$ non supera $\alpha\Phi$. Vale evidentemente la formula

$$\varepsilon_1(x_0, y_0, z_0) = \frac{k}{4\pi k + 1}\int \varphi(x, y, z)\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,d\sigma,$$

della quale il secondo membro contiene la funzione incognita φ.

Se poi poniamo

$$(4)\qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1}\int [\varphi(x, y, z) + \varepsilon_1(x, y, z)]\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma,$$

il secondo membro di questa formula è noto; e ragioni analoghe alle precedenti mostreranno che l'errore $|\varepsilon_2|$, che si commette ora nella determinazione di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$, non supera $\alpha^2\Phi$. Vale evidentemente la formula

$$\varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = \left(\frac{k}{4\pi k + 1}\right)^2 \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma \int \varphi(x, y, z)\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma,$$

della quale il secondo membro contiene, come prima, la funzione incognita φ. Intanto la (4) si può meglio scrivere, secondo (a),

$$(5)\qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} - \frac{k}{4\pi k + 1}\int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1}\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma.$$

In una terza determinazione, data dalla formula

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_3(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1}\int [\varphi(x, y, z) + \varepsilon_2(x, y, z)]\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma,$$

la quale può anche, secondo (5), scriversi

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} - \frac{k}{4\pi k + 1}\int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1}\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma - \left(\frac{k}{4\pi k + 1}\right)^2 \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma \int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1}\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma,$$

il secondo membro sarà noto, e l'errore

$$|\varepsilon_3| = \left(\frac{k}{4\pi k+1}\right)^3 \left| \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \right|$$

non sarà superiore alla grandezza $\alpha^3 \Phi$.

Continuando noi otteniamo lo sviluppo di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$ in una serie che, come è chiaro, converge uniformemente e assolutamente in S. Per ottenere il termine ν^{mo} di questa serie, basterà moltiplicare il termine $(\nu-1)^{mo}$ per $\frac{k}{4\pi k+1} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma$ e integrare a tutta la superficie σ.

L'errore $|\varepsilon_\nu|$ ottenuto da $|\varepsilon_{\nu-1}|$ collo stesso processo, non supererà $\alpha^\nu \Phi$. Tali errori tendono evidentemente a zero quando ν va crescendo.

Sulla praticità del presente metodo noi possiamo dire che, in questo come in altri problemi analoghi (i quali sono, per verità, molto generali), bisogna ordinariamente contentarsi di una soluzione *formale*, la quale, in qualche fortunato caso pratico, può diventare anche pratica. Diciamo che la nostra soluzione è formale, perchè, sebbene sia rigorosa e facile a intendersi, si presenta tuttavia troppo irta di simboli per essere una buona ed effettiva soluzione d'un problema fisico.

Cristallografia. — *Baritina di Traversella e di Brosso.* Nota di Luigi Colomba [1], presentata dal Socio G. Spezia.

In varie mie gite compiute, dal 1902 in poi, ai giacimenti di Brosso e Traversella, raccolsi numerosi esemplari che mi permisero di compiere su talune delle specie minerali proprie dei detti giacimenti e non ancora sottoposte a studî completi, alcune osservazioni di indole specialmente cristallografica.

I primi risultati di queste mie ricerche riguardanti alcuni interessanti cristalli di scheelite, vennero da me pubblicati [2] alcuni mesi or sono; nella presente Nota mi occuperò della baritina la cui presenza in taluni dei sopraindicati giacimenti venne già segnalata da G. Strüver [3].

[1] Lavoro compiuto nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Torino.

[2] *Sulla scheelite di Traversella*, Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 281.

[3] *Studi sulla Mineralogia Italiana: Pirite del Piemonte e dell'Elba*, Mem. della R. Acc. delle Scienze di Torino, XXVI, estratto.

Baritina di Traversella.

A Traversella la baritina è da considerarsi come un minerale molto raro; la si rinviene talvolta in cristalli tabulari bianchi od incolori, che difficilmente raggiungono un diametro massimo di un centimetro e che sono associati a pirite, siderite, dolomite e meno frequentemente a blenda e galena.

La costante presenza della pirite permette facilmente di riconoscere gli esemplari di Traversella da quelli di Brosso, nei quali ultimi la baritina si presenta in associazioni del tutto analoghe, in causa delle striature che si osservano sulle facce 210 della pirite stessa, striature che, come fece osservare Strüver (1), sono nei cristalli di Traversella parallele agli spigoli 210 . 100, mentre invece vi sono normali in quelli di Brosso.

La baritina di Traversella presenta una notevole ricchezza di forme; invero io constatai la presenza delle seguenti: $a\}100\{$, $b\}010\{$, $c\}001\{$; $m\}110\{$, $\Pi_1\}350\{^*$, $n\}120\{$, $\chi\}130\{$, $E_1\}170\{^*$, $E_2\}110\,0\{^*$; $o\}011\{$, $\Phi\}012\{$; $u\}101\{$, $d\}102\{$, $l\}104\{$; $z\}111\{$, $\mu\}112\{$, $v\}115\{$; , $e_2\}11\,14\{^*$, $e_1\}1117\{^*$; $y\}122\{$; $\delta_1\}727\{^*$, essendo quelle segnate con asterisco da considerarsi come nuove.

Tutte queste forme non si presentano però promiscuamente distribuite, avendosi anzi alcuni tipi ben determinati intorno ai quali si possono raggruppare tutte le combinazioni da me osservate; ed è degno di nota il fatto che, mentre taluni di questi tipi sono proprî di certi esemplari, altri invece appariscono promiscuamente in altri esemplari sebbene presentino sensibilissime differenze sia nell'abito complessivo dei cristalli, sia nelle forme che in essi si osservano.

Però se si eccettuano alcuni rari cristalli corrispondenti alla semplicissima combinazione 001 . 110 ed ai quali accennerò in seguito, si può nei cristalli di Traversella stabilire la esistenza di un tipo fondamentale dotato di un grado minimo di complessità e che corrisponde alla seguente combinazione:

100, 010, 001, 110, 011, 102, 111,

il quale si può supporre comparisca in tutti gli altri tipi più complessi, a cui ho accennato e che derivano da esso per la comparsa di varie altre forme differenti le une dalle altre nei differenti tipi.

Al primo di questi tipi appartengono cristalli che corrispondono, nei casi di massima ricchezza di facce, alla combinazione:

100, 010, 001, 110, 120, 130, 011, 102, 104, 111, 112, 122

rappresentata nella figura 1ª nella quale, e ciò vale anche per le figure posteriori, le singole forme sono rappresentate collo sviluppo che generalmente presentano.

Questi cristalli in causa del grande sviluppo assunto, oltre che dalle 001, anche dalle 011 e 102 in larghezza, hanno l'aspetto di tavole rettangolari; generalmente sono limpidi ed incolori ma molto frequentemente si osservano

(1) Loc. cit.

nelle loro parti centrali delle plaghe a contorno rombico, bianche o risultanti da zone alternanti translucide e bianche, costituite pure da baritina e che rappresentano dei veri individui a contorno rombico inclusi con perfetta isorientazione, in quelli incolori rettangolari.

Queste inclusioni sono connesse col fatto che nei detti cristalli si ebbero delle fasi successive di accrescimento, durante le quali non solo si modificò l'abito dei cristalli, ma pur anche si ebbe un sensibile arricchimento in forme; ed invero in questi stessi esemplari si hanno, aderenti alle sostanze che formano le pareti delle druse, dei piccoli cristalli di baritina, rombici, bianchi o zonati, costituiti esclusivamente dalla combinazione 001 . 110 e perfettamente identici a quelli inclusi nei cristalli rettangolari.

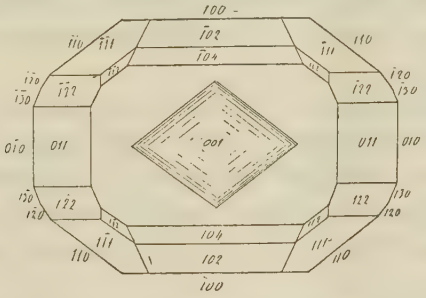


Fig. 1.

Questi ultimi poi, nei detti esemplari, occupano sempre solo le parti medie e superiori delle druse, essendo in dette parti associati ad altri cristalli che non differiscono per il loro aspetto, ma che però sono del tutto privi di inclusioni, potendosi quindi questi ultimi considerare come formatisi durante le ultime fasi di deposito.

Non sempre questi cristalli presentano combinazioni così complesse, potendo talvolta mancare alcune delle forme in modo da passare gradatamente al tipo che ho considerato come fondamentale. Da un cristallo, corrispondente alla combinazione più complessa, ottenni le seguenti misure:

	Valori ottenuti	Valori teorici (1)
110 . 1$\bar{1}$0	78° 22′; 78° 24′	78° 22′ 26″
120 . 010	31° 31′	31° 31′ 30″
130 . 010	22° 16′	22° 14′ 30″
011 . 01$\bar{1}$	74° 35′	74° 34′
102 . 001	38° 49′	38° 51′ 28″
104 . 001	21° 54′	21° 56′ 30″
111 . 001	64° 16′	64° 19′
112 . 001	46° 7′	46° 6′
122 . 001	57° 3″	57° 1′
122 . 12$\bar{2}$	65° 64′	65° 58′

(1) I valori teorici vennero o direttamente riportati, o dedotti dalle costanti cristallografiche di Helmhacker, accettate da Dana (*System off. Mineralogy*, 1892, pag. 900.

I sopraccennati cristalli non sono però i soli che presentino tracce di accrescimenti successivi; in un altro tipo si ha lo stesso fatto, che però si manifesta in un modo molto differente e che credo degno di essere menzionato perchè l'accrescimento invece di compiersi in senso laterale, si è invece manifestato in senso verticale.

Invero in questi cristalli si osservano pure nell'interno altri individui a contorno rombico, bianchi e quindi facilmente riconoscibili, ma questi, a differenza degli altri occupano tutta la larghezza dei cristalli includenti e portano superiormente ed inferiormente sulle facce 001, due strati di accrescimento più o meno spessi ed incolori.

Ora gli studî riguardanti l'accrescimento nei cristalli indicano come non solo si abbiano in essi delle direzioni di massimo e minimo accrescimento, ma pur anche come queste direzioni siano intimamente connesse col tipo dominante nei cristalli stessi.

Basta a quest'uopo citare le esperienze di Spezia (1) sull'accrescimento dei cristalli di quarzo, nei quali, in connessione appunto con la loro forma abituale, mentre sono molto facili non solo gli accrescimenti sulle facce delle bipiramidi, ma pur anche la loro completa ricostituzione, per successivi depositi, questi invece sono si può dire completamente nulli sulle facce dei prismi.

Applicando questo principio alla baritina, se riescono facili a spiegarsi gli accrescimenti laterali in causa della grande sua tendenza alle forme tabulari, sono invece molto più difficili da interpretare gli accrescimenti verticali, che occorre ammettere siano dipesi da speciali condizioni d'ambiente.

I cristalli che presentano questi accrescimenti verticali mantengono naturalmente il loro contorno rombico; anche in essi però si nota una tendenza ad un arricchimento in facce e se nelle combinazioni più semplici non si notano differenze da quelle pure meno complesse del tipo precedente, essendo in esse presenti le 100, 010, 001, 110, 011, 102, 111, le cose si manifestano in modo molto diverso nelle combinazioni più complesse, nelle quali, mentre si osserva una tendenza alla scomparsa dei macrodomi, aumenta invece la ricchezza in ottaedri e brachidomi avendosi, come combinazione più complessa, quella rappresentata dalla fig. 2ª e nella quale sono presenti le seguenti forme:

$$010, 100, 001, 110, 011, 012, 111, 115, 1\,1\,17 \quad .$$

essendo quest'ultima forma però poco frequente; quando è presente è però sempre sotto forma di facce assai sviluppate (1).

(1) *Contribuzioni di Geologia chimica.* Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, XXXIII (1898) p. 289.

Da un cristallo avente la forma indicata dalla figura 2ª. ottenni i seguenti valori angolari:

	Valori ottenuti	Valori teorici
$110.1\bar{1}0$	78° 23′	78° 22′ 26″
$011.01\bar{1}$	74° 33′	74° 34′
012.001	33° 21′	33° 18′
111.001	64° 17′	64° 19′
115.001	22° 39′	22° 35′
1 1 17.001	6° 54′	6° 58′

In questi stessi esemplari si osservano pure dei cristalli che appariscono del tutto privi di inclusioni e che quindi dovettero formarsi nelle ultime fasi

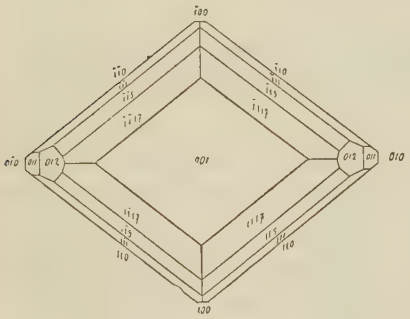


Fig. 2.

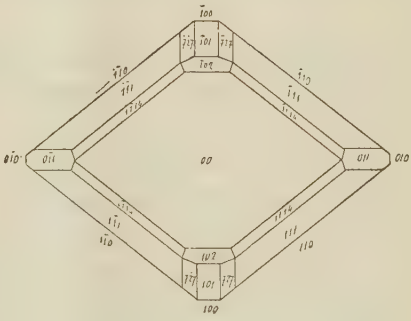


Fig. 3.

di deposito; in essi, se le combinazioni più semplici sono ancora riferibili al tipo da me considerato come fondamentale nei cristalli di Traversella, si nota invece nelle combinazioni più complesse una tendenza ad una differenziazione sensibilissima, per modo che non solo presentano delle forme differenti da quelle esistenti nei cristalli a cui ho dianzi accennato, ma pur anche differiscono di molto gli uni dagli altri per l'aspetto complessivo e per le forme che si osservano in essi.

Il primo di questi due tipi, che deve però considerarsi come molto raro, corrisponde alla combinazione:

100, 010, 001, 110, 011, 101, 102, 111, 1 1 14, 727

rappresentata nella figura 3ª; in esso si osserva un aspetto nettamente rombico in causa del piccolo sviluppo delle 101, 102, 011; le forme nuove 1 1 14, 727, si presentano sotto forma di facce molto piccole ma abbastanza nitide.

Da un cristallo che presentava la suddetta combinazione ebbi le seguenti misure angolari:

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 22′; 78° 22′ 30	78° 22′ 26′
011.01$\bar{1}$	74° 34′	74° 34′
101.001	38° 8′	58° 10′ 30″
102.001	58° 50′	38° 51′ 28″
111.001	64° 17′	64° 19′
1 1 14.001	8° 20′; 8° 26′	8° 27′
727.101	11° 22′	11° 25′
727.111	23° 23′	23° 17′ 30″

Molto più frequentemente si hanno cristalli appartenenti al secondo tipo i quali nelle combinazioni più complesse mostrano le seguenti forme:

100, 010, 001, 110, 350, 170, 1 10 0, 011, 102, 111 (fig. 4)

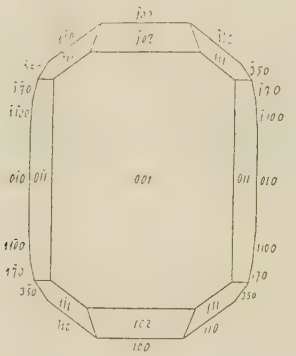


Fig. 4.

Alcune di queste possono anche mancare e questo avviene specialmete per la 350 o per la coppia 170, 1 10 0. In alcuni cristalli poi queste due ultime forme sono sostituite da una serie di striature verticali che presentano però sempre delle differenziazioni nelle giaciture corrispondenti alle suddette forme.

La 350 è sempre sotto forma di faccettine molto piccole ma molto nitide.

I valori angolari da me ricavati da questi cristalli sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 22′	78° 22′ 26″
011.01$\bar{1}$	74° 32′	74° 34′
350.010	36° 15′	36° 11′
170.010	9° 49′	9° 57
1 10 0.010	6° 53′	7°
102.001	38° 47′	38° 51′ 28″
111.001	64° 15′	64° 19′

Dalle misure angolari, sempre molto buone, riferentisi alle forme 110 e 011 ottenute per i varî tipi di cristalli di baritina di Traversella da me esaminati, si ricavano i seguenti valori medî per gli angoli $110.\bar{1}10$; $011.01\bar{1}$

$$110.1\bar{1}0 = 78°\,22'\,35''$$
$$011.01\bar{1} = 74°\,33'\,30''$$

che portano alle seguenti costanti cristallografiche:

$$a : b : c :: 0{,}81523 : 1 : 1{,}31368$$

molto prossime a quelle date da Dana (1), e da me impiegate per calcolare gli angoli teorici.

Baritina di Brosso.

A Brosso la baritina è meno rara che a Traversella e si presenta associata con le stesse specie minerali; a queste si deve però talvolta aggiungere la marcassite.

I cristalli possono assumere dimensioni molto maggiori che non a Traversella, avendosene di quelli il cui diametro maggiore raggiunge i cinque o sei centimetri ed eccezionalmente giunge anche fino ai dieci, come si può osservare in alcuni esemplari del nostro Museo.

Sebbene i cristalli appariscano assai ricchi di facce, tuttavia l'interesse cristallografico della baritina di Brosso è molto minore di quello della baritina di Traversella, poichè non ho notato in essi nessuna forma nuova.

Invero constatai semplicemente la presenza delle seguenti forme:

$a\}100\{$, $b\}010\{$, $c\}001\{$; $m\}110\{$; $o\}011\{$; $u\}101\{$, $d\}102\{$, $l\}104\{$, $w\}106\{$, $K_1\}1\,0\,30\{$; $z\}111\{$, $f\}113\{$, $v\}115\{$, $k_1\}117\{$; $y\}122\{$, $\mu\}124\{$.

Tra queste rivestono solamente un certo interesse la 1 0 30 e la 117, considerate come incerte da Dana (2), sebbene la prima sia stata osservata da Dusing (3) nella baritina di Freiberg, e la seconda da Graeff (4) in quella di Waldshut.

Anche a Brosso, ed anzi in modo più evidente che non a Traversella, si osserva la esistenza di fasi successive di accrescimento.

Invero i cristalli di Brosso possono presentare due tipi ben distinti, costituito il primo da cristalli dotati di abito rombico ed il secondo da cristalli aventi un contorno rettangolare. Questi ultimi possono essere del tutto incolori

(1) *System of Mineralogy*, 1892, pag. 900.

(2) *System of Mineralogy*, 1892, pag. 900.

(3) *Ueber Baryte verschiedene Fundorte*, Zeit. fur Kryst. und Miner., XIV, pag. 479.

(4) *Die Mineralien der Drusenräume id den Buntsandstein von Waldshut*, Zeit. für Kryst. und Miner., XV, pag. 376.

oppure contengono nelle loro parti centrali delle plaghe rombiche, bianche o zonate, le quali indicano come anche essi dipendano da accrescimenti laterali intorno a cristalli iniziati a contorno rombico.

Però a differenza di quanto ho osservato negli esemplari di Traversella, dove i cristalli a contorno rombico primitivi sono molto scarsi limitandosi a comparire sotto forma di piccoli individui a contatto con le pareti delle druse, a Brosso invece essi possono assumere un notevole sviluppo in quanto riguarda sia la loro frequenza e le loro dimensioni, siano le forme che in essi possono comparire.

Invero se non mancano anche a Brosso dei cristalli a contorno rombico, corrispondenti semplicemente alle combinazioni 001, 110; 001, 110, 011; simili od analoghe a quelle che gli stessi cristalli mostrano a Traversella,

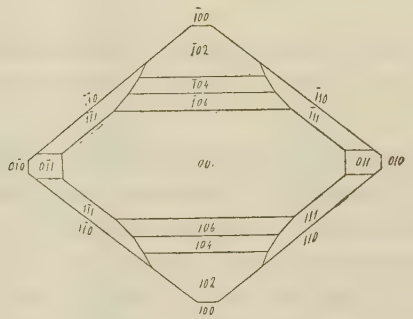


Fig. 5.

se ne hanno molto frequentemente altri che presentano delle combinazioni molto più complesse, essendo in essi presenti, oltre alle predette forme, anche le 111, 010, 100, sempre sotto forma di faccettine strette e talvolta lineari, ed una serie di macrodomi corrispondenti ai simboli 101, 102, 104, 106, fra i quali il meno comune è 101, avendosi quindi molto frequentemente le seguenti combinazioni:

100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 111.
100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111.

quest'ultima rappresentata dalla figura 5ª.

Degna di nota è poi la semplicità che si osserva nelle modificazioni che si manifestano nei detti cristalli passando dal tipo rombico al tipo rettangolare.

Infatti se si confrontano questi due tipi di cristalli si osserva che in quelli a contorno rettangolare non si ha nessuna variazione per quanto riguarda le tre zone dei prismi verticali, dei macrodomi e dei brachidomi, essendo le stesse forme presenti con la stessa frequenza e con lo stesso svi-

luppo relativo, solo eccezionalmente in un cristallo avendo osservata la presenza della 1 0 30.

Le stesse analogie nell'aspetto e nello sviluppo si osservano nelle 111, 100, 010.

Molto maggiore invece apparisce la ricchezza in ottaedri giacenti nella zona 110, 001; invero oltre alla 111 già presente nei cristalli del 1° tipo, si osservano in quelli del 2° le 113, 115, 117 le quali, al pari di quanto si nota per la 111, si presentano sempre sotto forma di piccole faccettine che smussano le intersezioni delle facce 011 con le facce 102, 104, 106, come si osserva nella figura 6ª che rappresenta appunto la più frequente combinazione:

100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111, 113, 115, 117.

Eccezionalmente poi ho constatato in alcuni cristalli la presenza delle 122 e 124 pure rappresentate da faccette quasi lineari.

Ora se si considerano tutte queste forme che caratterizzano i cristalli a contorno rettangolare, è facile di osservare come siano tutte giacenti entro a zone ben segnate nei cristalli del 1° tipo, e precisamente in quelle costituite dalla 011 e dai varî macrodomi sopraccennati e dalla 100.

Ed invero, mentre la 111 è contenuta nella zona 011.100, la 113 è nella zona 011.102, la 115 nella zona 011.104, la 117 nella zona 011.106, per cui si può concludere che le variazioni cristallografiche manifestatesi nella baritina di Brosso passando dal tipo rombico al rettangolare, hanno seguito una legge abbastanza semplice, essendo rimaste del tutto inalterate le zone principali già determinate nei cristalli di prima formazione ed avverandosi solamente la comparsa di nuove forme giacenti nelle dette zone.

Ed anche le 122 e 124 obbediscono a questa legge essendo esse rispettivamente contenute nelle zone 011.100 e 011.102.

Non si deve però supporre che sempre la presenza di un macrodoma implichi quella di ottaedri giacenti nella rispettiva zona con 011, poichè ad esempio non ho mai osservato la 112 sebbene non infrequentemente sia presente la 101; parimenti si hanno delle combinazioni in cui pur essendo presenti alcuni degli altri macrodomi mancano i rispettivi ottaedri; ma non mi è mai occorso di osservare il fatto inverso e sebbene talvolta ciò sembri avvenire per la 117, è però sempre possibile con l'aiuto della lente di stabilire la costante presenza della 106 quando è presente la 117.

Tutte queste combinazioni parziali sono però sempre poco frequenti; le combinazioni più comuni essendo, per quanto mi fu dato di osservare le seguenti:

1) 100, 010, 001, 110, 011 102, 111, 113.

2) 100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 111, 113, 115.

3) 100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111, 113, 115, 117. (fig 6ª).

La 1 0.30 fu osservata, come dissi, in un solo cristallo che presentava per le altre forme la combinazione 2ª; le 122 e 124 erano visibili in alcuni cristalli riferibili per il resto alla combinazione 1ª.

Sebbene, come già dissi, i cristalli di Brosso non presentino nessuna forma nuova, tuttavia credo bene di riferire le misure angolari da me compiute; esse vennero eseguite però esclusivamente sui cristalli a tipo rettangolare, non potendosi avere da quelli a tipo rombico delle misure esatte in causa della mancanza di nitidezza nelle loro facce.

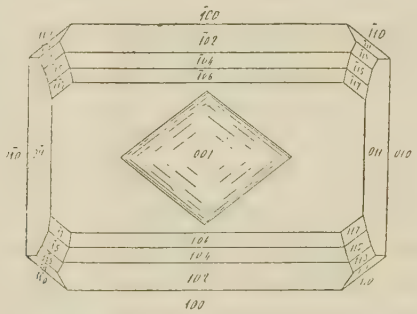


Fig. 6.

Non tutte le forme da me osservate si poterono determinare direttamente; così avvenne per le 113, 117, 122 che, essendo sempre lineari, non si prestarono mai ad alcuna misura.

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 23′; 78° 23′; 78° 23′ 30″; 78° 24′	78° 22′ 26″
011.01$\bar{1}$	74° 35′; 74° 36′	74° 34′
101.001	58° 9′	58° 10′ 30″
102.001	38° 47′	38° 51′ 28″
104.001	21° 55′	21° 56′ 30″
106.001	14° 59′	15° 2′
1 0 30.001	2° 59′	3° 4′
111.001	64° 17′	64° 19′
115.001	22° 37′	22° 35′
124.001	37° 37′	37° 36′
124.12$\bar{4}$	75° 9′	75° 10′

Dai valori ottenuti per gli angoli 110 . 1$\bar{1}$0, 011 . 01$\bar{1}$ ricavai i seguenti valori medî:

$$110.1\bar{1}0 = 78° 23′ 25″ \qquad 011.01\bar{1} = 74° 35′ 30″$$

che portano alle seguenti costanti cristallografiche:

$$a : b : c :: 0{,}81543 : 1 : 1{,}31288.$$

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio.* Nota di Arrigo Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

È noto che l'uranio, accanto agli ossidi U_2O_3, UO_2, UO_3, di cui si conoscono numerosi derivati salini, forma un perossido, del tipo dell'acqua ossigenata, UO_4, o piuttosto $UO_2(O_2)$, la cui storia chimica deve considerarsi tutt'altro che completa. Non è stato studiato infatti che qualche persale (peruranati dei metalli alcalini [1]) e dei metalli alcalinoterrosi e pesanti) [2]), mentre si ignora affatto la composizione di altri suoi derivati, noti solo qualitativamente (cito, fra gli altri, la sostanza cui si deve la colorazione arancio intensa che si osserva aggiungendo acqua ossigenata a un sale di uranile in presenza di un eccesso di carbonato ammonico) e non si sa nulla sui composti che si formano in determinate condizioni nelle quali le soluzioni dei sali di uranile cambiano il tono del loro colore per aggiunta di acqua ossigenata, senza dar luogo alla formazione di nessun precipitato. Così pure non è ancora stabilito con certezza quale è il tipo più ossigenato di perossido che l'uranio può dare, sebbene il Fairley affermi di avere ottenuto, in condizioni fino ad ora non riprodotte, il perossido UO_6 (cioè $U(O_2)_3$) e sebbene il Pissarjewsky dalle sue misure di conducibilità del peruranato sodico abbia dedotto l'esistenza di vari acidi peruranici, con argomenti, per vero dire, non molto solidamente basati dal punto di vista sperimentale [3]).

Essendo mia intenzione portare qualche contributo allo studio dei derivati solubili del perossido di uranio, ho voluto, come lavoro preliminare, esaminare il lato estremo della questione e determinare intanto le condi-

(1) Fairley, Jour. Chem. Soc., *1*, 1877 (127-141).

(2) Melikoff e Pissarjewsky, Ber., *30*, (2902-2907).

(3) Il Pissarjewsky (Zeit. physik. Ch., *43*, 166) trova che la conducibilità equivalente del peruranato sodico Na_4UO_8 aumenta colla diluizione fino ad un certo punto, per poi retrocedere leggermente, e ne conclude che nelle soluzioni più concentrate si ha che fare col sale, fortemente idrolizzabile, dell'acido debolissimo H_4UO_8, mentre nelle soluzioni diluite da questo si forma, per eliminazione di H_2O_2, l'acido H_4UO_7, che è un po' più forte, e il cui sale sodico è per conseguenza meno idrolizzabile, diminuendosi così la quantità di Na HO libera, che è il composto più conducibile. Ma è facile riconoscere, con ovvie considerazioni basate sulla legge dell'azione di massa, che il sale dell'acido H_4UO_7, se questo è più forte dell'H_4UO_8, dovrebbe formarsi fin dalle soluzioni più concentrate, (tranne non si voglia ammettere che quello della sua formazione idrolitica, $H_4UO_8 + H_2O = H_4UO_7 + H_2O_2$ è un processo che ha luogo solo lentamente), mentre la diminuzione di conducibilità nelle soluzioni più diluite è dovuta secondo ogni verosimiglianza all'azione dell'inevitabile CO_2 sulla soluzione fortemente alcalina.

zioni in cui ha luogo la precipitazione quantitativa del perossido dalle soluzioni dei sali di uranile, studiandone in pari tempo le possibili applicazioni analitiche.

Il perossido di uranio, UO_4, che si ottiene facilmente allo stato idrato come precipitato giallocitrino trattando con H_2O_2 le soluzioni di molti sali di uranile, presenta in grado assai meno spiccato le proprietà anfotere, acido-basiche, che gode il triossido di uranio da cui esso deriva. Così i peruranati alcalini, come risulta da studi antichi e recenti (1), sono notevolmente idrolizzati in soluzione, mentre gli uranati costituiscono precipitati di composizione costante, e, in quanto alle soluzioni acide di perossido di uranio, è ancora assai dubbio se questo vi sussista come tale, o se esse non siano semplici miscugli di acqua ossigenata e sale di uranile. Una tale inattività chimica fa supporre in questa sostanza, secondo la teoria della elettroaffinità di Abegg e Bodländer, una insolubilità assai spinta; e ciò risulterebbe infatti dalle osservazioni del Fairley, che non ha trovato uranio nelle soluzioni da cui si è precipitato, in ambiente quasi neutro, il perossido UO_4: ma tuttavia non ho giudicato inutile, soprattutto in vista delle applicazioni analitiche, determinare direttamente la solubilità a freddo e a caldo del perossido idrato in acqua pura o in soluzione diluita $\left(\text{circa } \frac{N}{10}\right)$ di cloruro ammonico (il cui uso, come vedremo, è necessario per la lavatura del precipitato), essendo possibile che in queste condizioni il perossido dapprima formato si idrolizzi a lungo andare con formazione di H_2O_2 e di triossido di uranio, la cui insolubilità non è completa. Per le determinazioni in acqua pura ho precipitato con H_2O_2 l'acetato di uranile diluito, lavando poi a fondo su filtro il perossido così ottenuto (che passò in parte allo stato di sospensione colloide) e sbattendolo poi con acqua per lo spazio di due ore (operando alla temperatura ordinaria di 20°) e per circa 20 minuti (operando presso la temperatura di ebollizione, a 90°, su bagnomaria); poi fu filtrato, immediatamente o dopo prolungata sedimentazione, (nel caso del saggio a freddo) attraverso filtro Munktell, marca 00; in ambedue i casi fu necessaria una seconda filtrazione per avere un liquido perfettamente limpido. Una quantità misurata del filtrato (200 a 300 cc.) fu poi tirata a secco in capsula di platino (metallo che non si era usato per la dissoluzione vera e propria a causa della decomposizione catalitica che esercita sui perossidi) e il residuo, ripreso con poche goccie di acido nitrico, calcinato e pesato in crogiolo di porcellana. Per la solubilità in cloruro ammonico $\frac{N}{10}$ si procedette in modo analogo, solo che prima di calcinare si eliminò il cloruro ammonico, tirando a secco

(1) Pissarjewsky, Zeit. phys. chem., *43* (163-166); Mazzucchelli e Barbero, Rend. Soc. chim. Roma, 23 giugno 1906.

ripetutamente con acido nitrico in capsula di porcellana, onde evitare la perdita di uranio per volatilizzazione come cloruro. Naturalmente si fecero saggi in bianco coi solventi soli. Ecco i risultati espressi in gr. di UO_3 riferiti a un litro di solvente:

	a freddo	a caldo
Acqua distillata	0,0061	0,0084
Cloruro ammonico $\frac{N}{10}$	0,0053	0,0088

Queste cifre, sebbene non la pretendano ad esattezza assoluta, mostrano che la insolubilità del precipitato, senza essere perfetta, è però notevole, e sufficiente per separazioni dove non sia necessaria una lavatura molto prolungata. Inoltre esse concordano a un bel circa colle esperienze del Fairley, il quale trovò il limite di sensibilità della reazione tra nitrato uranico e acqua ossigenata per una soluzione $\frac{1}{200000}$ rispetto a UO_3, e mostrano così che il perossido non subisce decomposizione durante i trattamenti sopra riportati.

Se così completa è la insolubilità del perossido di uranio in liquidi neutri, in presenza di acidi liberi se ne ha invece solo una precipitazione parziale; questo è stato già notato dal Fairley, che ha osservato in generale l'influenza nociva degli acidi nitrico, cloridrico e soprattutto solforico. Per stabilire l'importanza relativa dei vari acidi, si trattò a freddo con un eccesso di H_2O_2 (1,4 volte la quantità necessaria) 100 cc. di diverse soluzioni, contenenti tutte gr. 0,3345 di uranio, una delle quali era 2N rispetto all'acido acetico, e tre altre $\frac{N}{10}$ rispetto agli acidi cloridrico, nitrico, solforico. La precipitazione non ebbe luogo immediatamente ma cominciò, pei primi tre acidi, dopo pochissimi minuti; e il giorno seguente, dopo raccolto e lavato su filtro il precipitato, si ebbero i seguenti risultati per la quantità di uranio venuta giù come perossido, e per quella rimasta in soluzione:

	Uranio precipitato	Uranio in soluzione
Acido acetico 2N	0,3194	0,0147
Acido cloridrico $\frac{N}{10}$	0,2962	0,0386
Acido nitrico $\frac{N}{10}$	0,2333	0,1010

Invece nel caso dell'acido solforico non si ebbe precipitato nè operando a freddo, nè su bagnomaria, nè per aggiunta di altra H_2O_2. Solo dopo due

giorni cominciò a deporsi del perossido, di cui non fu più tenuto conto, perchè le condizioni della sua formazione non erano ormai più paragonabili alle altre.

Si vede dunque che si hanno realmente rilevanti differenze fra un acido e l'altro. Nel caso degli acidi acetico, cloridrico e, fino a un certo punto, nitrico, queste possono dirsi in relazione diretta col loro grado di dissociazione elettrolitica, ma l'acido solforico occupa a questo riguardo una posizione assolutamente anormale. Già in un altro caso simili differenze tra l'influsso dei vari anioni furono osservate dall'Alibegoff, il quale trovò che la precipitazione del triossido di uranio per mezzo dell'ossido mercurico è quantitativa in presenza di cloruri, parziale pei solfati, nulla pei nitrati (1). Qui peraltro la causa ne deve risiedere soprattutto nel diverso grado di ionizzazione dei sali mercurici che vengono a formarsi; il cloruro mercurico, infatti, ha assai tendenza alla formazione di anioni complessi, ed è poi, come si sa, assai poco ionizzato in soluzione; lo è invece, in modo presso che normale, il nitrato, mentre il solfato ha un comportamento intermedio. Dunque nella equazione generale di equilibrio

$$\overset{++}{UO_2} + 2\overline{X} + HgO \quad \rightleftharpoons \quad UO_3 + \overset{++}{Hg} + 2\overline{X},$$

dove la massa attiva di HgO e di UO_3, come ossidi insolubili, è da considerarsi costante, il prodotto delle concentrazioni degli ioni nel membro a destra va diminuendo di valore a misura che si passa da $\overline{NO_3}$ a $\overline{SO_4}$ e a $\overline{Cl}$, e corrispondentemente deve spostarsi nello stesso senso l'equilibrio.

Una simile interpretazione non può addursi pel caso in questione, a cui restano due sole spiegazioni possibili: o la formazione di un solfato solubile di perossido di uranio, o una ionizzazione anormale del solfato di uranile, che emetterebbe assai pochi di quei cationi $\overset{++}{UO_2}$ cui è dovuta la formazione del perossido, secondo la equazione: $\overset{++}{UO_2} + H_2O_2 \rightleftharpoons UO_4 + 2\overset{+}{H}$.

L'esistenza di un solfato di perossido non è di per sè molto verosimile, nè se ne può trovare indizio nelle osservazioni che hanno fatto Fairley prima e Alibegoff poi sulla lenta precipitazione di UO_4 diversamente idrato da soluzioni solforiche di diversa concentrazione; anche esperienze che ho fatto io in questa direzione, non mi han portato che a risultati negativi. Credo assai più verosimile, sebbene la questione non sia ancora sperimentalmente matura, la esistenza di ioni complessi, forse di un acido uranilosolforico, dove le reazioni dell'uranile sarebbero, fino ad un certo punto, mascherate. A questo potrebbe obbiettarsi che in tal caso non dovrebbe neppure aversi precipitazione con HgO, mentre questa ha luogo, sia pure parzialmente, secondo

(1) Alibegoff, Lieb. Ann. 233, 147.

Alibegoff; ma, lasciando stare che l'A. non ci fornisce dati quantitativi in proposito, e che bisognerebbe a ogni modo tener conto, oltre che dei complessi uranici preesistenti, dei complessi mercurici che vengono a formarsi, è da osservare soprattutto che là si opera, per naturale necessità di cose, in soluzione neutra, e può ben darsi che l'acido esista ma non esistano inalterati in soluzione i suoi sali. Ciò dipende dal grado di ionizzazione rispettivo: citiamo, a questo proposito, il caso dei fluoridrati acidi di potassio, $KHFl_2$, KH_2Fl_3, di cui non si conoscono i sali (1). Tornerò su questo argomento trattando della precipitazione del perossido di uranio in presenza di solfati neutri. Intanto risulta dai saggi precedenti che se una debole acidità non ostacola la deposizione quantitativa del perossido, una concentrazione $\frac{N}{10}$ è già eccessiva anche se si tratti di acidi cloridrico o nitrico; l'acido solforico è addirittura da evitarsi; e in ogni caso è più sicuro sostituire, al poco acido inorganico libero, l'acido acetico, aggiungendo un acetato alcalino, di cui tuttavia, come vedremo, deve usarsi il minimo eccesso possibile.

Stabilite così le condizioni generali di precipitazione e la insolubilità del perossido, ne sono state esaminate le qualità analitiche per quanto concerne la facilità di lavarlo e di ottenerlo esente dai sali in presenza dei quali si è formato. Se si aggiunge un eccesso di acqua ossigenata alla soluzione diluita di un sale di uranile (preferibilmente acetato) il liquido si intorbida quasi subito per la formazione di fiocchetti leggeri, giallo-citrini, che si depongono dopo non molto tempo in precipitato soffice, e malamente decantabile. Portato su filtro, lo ostruisce in modo più o meno completo, e continuando a lavare con acqua, sia a freddo che all'ebollizione, lo attraversa parzialmente come sospensione opalescente. Si tratta di una delle solite manifestazioni dello stato colloide, a cui si può rimediare coll'uso di una soluzione diluita $\left(\text{circa } \frac{N}{10}\right)$ di cloruro ammonico, ma il lavaggio resta sempre una operazione lunga. Se la reazione tra sale di uranile e acqua ossigenata ha luogo in presenza di sali estranei o acidi liberi, il precipitato di perossido, che si forma più o meno lentamente a seconda dei casi, è più denso, polverulento, e meglio lavabile; ma la migliore influenza è esercitata dal cloruro ammonico, purchè non in soluzione troppo diluita (circa normale). La precipitazione è quantitativa come nell'acqua pura, il perossido si depone puro e sottilmente sabbioso, e può facilmente essere decantato quasi a secco, all'incirca come il solfato di bario e l'ossalato di calcio. Qualche volta si deposita in parte sulle pareti del bicchiere, da cui però è bene staccarlo con una bacchetta di vetro (ciò che ha luogo senza difficoltà) se si vuole lavarlo

(1) Da studi che ho in corso sulla solubilità dei fluosali nell'acido fluoridrico, sembra provata la esistenza del fluoridrato potassico $KHFl_2$ in soluzione abbastanza concentrata.

completamente. Un moderato riscaldamento, non oltre 70°, per non decomporre l'acqua ossigenata, o un forte eccesso di questo reattivo accelera la formazione del precipitato, ma non ne cambia in nessun caso i caratteri. Così precipitato in presenza di cloruro ammonico, il perossido può lavarsi sia su filtro (dove non manifesta affatto quella tendenza ad arrampicarsi che è così noiosa nel caso, ad es., del solfato di bario) sia per decantazione; io ritengo preferibile quest'ultimo mezzo, purchè si adoperino ogni volta pochi cc. di liquido, supplendo alla quantità colla frequenza delle decantazioni, del resto facilissime; e ciò per evitare perdite per dissoluzione. Come liquido di lavaggio si deve usare la soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, secondo si è sopra accennato; il filtro col precipitato imbevuto di questa soluzione si può essiccare in stufa senza il minimo inconveniente: il perossido rimane affatto inalterato, e le efflorescenze saline che si formano sono del tutto prive di uranio. Durante la calcinazione occorre usare la solita precauzione di scaldare lentamente da principio, per evitare la volatilizzazione del cloruro di uranile; ma non è necessario separare il precipitato dal filtro, è anzi preferibile carbonizzare direttamente il filtro col precipitato, perchè così si evita più sicuramente qualche piccola proiezione durante il decrepitamento del passaggio da UO_4 a UO_3. La pesata si fa, al solito, allo stato di U_3O_8, o di UO_2 per riduzione con idrogeno.

Seguendo questo metodo si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio in presenza di vari sali, sia per studiare le condizioni che la ritardano o la rendono incompleta, in rapporto alla possibile formazione di perossidi solubili, sia anche per tentarne l'applicazione all'analisi quantitativa. Una precipitazione, infatti, che ha luogo in soluzione neutra o debolmente acida, senza altre aggiunte che di un reattivo così inerte su la maggior parte dei sali come l'acqua ossigenata, dovrebbe, in tesi generale, prestarsi a numerose applicazioni nelle separazioni dell'uranio da altri metalli.

In tutti i saggi seguenti si è usata una soluzione titolata di acetato di uranio Merck, ricristallizzato, di cui 10 cc. precipitati col minimo eccesso di ammoniaca secondo le precauzioni indicate da Giolitti [1] diedero 0,3940, — 0.3945 di U_3O_8, in media 0,3942. Precipitandoli con H_2O_2 in presenza di Am Cl diedero 0,3927 di U_3O_8, risultato di pochissimo inferiore.

Le prime esperienze sono state fatte sui cloruri di sodio e di potassio. In queste, come in tutte le successive separazioni, si è operato in soluzione abbastanza concentrata (volume totale quasi sempre inferiore ai 100 cc.) precipitando a freddo e lasciando a sè almeno 12 ore. La lavatura è stata fatta a caldo con soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, decantando sino a eli-

[1] Gazz. chim., *35*, II, 147.

minazione quasi completa dei sali estranei, e terminando poi su filtro. La sola lavatura su filtro difficilmente conduce a precipitati del tutto puri.

Quando si aggiunge a freddo un eccesso di acqua ossigenata (soluzione diluita di Perhydrol Merck) alla soluzione uranica contenente cloruri alcalini, si osserva immediatamente una variazione nel tono del colore giallo, ma non precipitazione, che peraltro comincia dentro pochissimi minuti: più lentamente dove è maggiore la quantità del sale alcalino. Ecco i risultati ottenuti nelle analisi, dove si usò in ogni caso 10 cc. della soluzione titolata di uranio (1).

Gr. di Na Cl = 1,43;	U_3O_8	trovato 0,3922	(teor. 0,3942)
Gr. di KCl = 2,00;	U_3O_8	» 0,3919	»

Le acque madri, dopo eliminatine i sali ammonici per evaporazione con acqua regia, diedero con ferrocianuro di potassio reazione debole di uranio. Il precipitato, dopo calcinato con cloruro ammonico puro in corrente d'idrogeno, non cedette all'acqua che tracce appena apprezzabili di cloruri alcalini. Risulta dunque che la separazione mediante acqua ossigenata dà in questo caso un precipitato affatto esente di alcali, e se d'altra parte una piccola quantità di uranio resta in soluzione, siccome questa quantità è piccolissima credo che il metodo, in vista della semplicità delle sue manipolazioni, meriti di essere preso in considerazione accanto agli altri noti finora, che sono tutti più o meno complicati.

Tutto questo, naturalmente, si riferisce alla precipitazione in presenza di cloruri. Per vedere l'influenza degli altri anioni in soluzione neutra, si fecero diversi saggi; e anzitutto ci si occupò dei solfati, la cui presenza capita sovente nell'analisi, e la cui eliminazione non è comoda.

In soluzione $\frac{N}{10}$ rispetto al solfato potassico, e in assenza di altri sali, i consueti 10 cc. di acetato uranico titolato, essendo il volume complessivo di circa 100 cc., diedero, invece dei teorici 0,3942 di U_3O_8, solo 0,3907, con una perdita piccola, ma non trascurabile. Il precipitato di perossido si formò quasi immediatamente, ma, come sempre quando scarseggiano i sali, si depose soffice e fioccoso, presentando difficoltà alla lavatura.

Operando colla stessa quantità di solfato potassico, (gr. 0,87) ma in soluzione più diluita (circa 170 cc.) e un po' più che $\frac{N}{2}$ rispetto al cloruro ammonico, la sedimentazione fu migliore, ma i risultati praticamente uguali, essendosi ottenuti gr. 0,3895 di U_3O_8.

(1) Notiamo una volta per sempre che in tutte le separazioni si usò una quantità relativamente grande di sale estraneo in soluzione abbastanza concentrata per riconoscere tutta la potenzialità del metodo nelle condizioni più sfavorevoli.

Infine con una quantità assai maggiore di K_2SO_4 (100 cc. di soluzione normale rispetto a questo sale) non si ebbe precipitazione nè a freddo nè verso 70°, deponendosi solo, dopo molte ore, una piccola quantità di grumi giallastri.

Il solfato ammonico sembra ostacolare la precipitazione del perossido meno del sale potassico. Infatti con una soluzione normale rispetto al primo (volume totale 100 cc.) si ebbe, dai soliti 10 cc. di acetato, gr. 0,3592 di U_3O_8.

Per quanto riguarda i nitrati, si fecero due determinazioni: una con soluzione $\frac{N}{2}$ di nitrato potassico (volume totale 100 cc.) che diede, invece di 0.3942, solo 0,3902 di U_3O_8 e l'altra con soluzione N di nitrato ammonico, ottenendosi 0,3748 di U_3O_8; la precipitazione comincia quasi immediatamente, ma si compie solo gradualmente dentro lo spazio di circa mezz'ora.

Relativamente agli acetati, si operò con soluzione N di acetato ammonico (volume totale 100 cc.), e in queste condizioni non si ebbe precipitato di perossido nè a freddo, nè per riscaldamento, dentro lo spazio di 48 ore.

Da saggi qualitativi eseguiti sui fluoruri, ossalati, tartrati (sali che potrebbero avere una certa importanza per le separazioni dai metalli pesanti) risulta che essi impediscono la precipitazione del perossido di uranio assai più di qualunque altro sale esaminato.

Ragioniamo un po' sulle osservazioni precedenti. Il comportamento dei sali di uranile in soluzione tartrica e ossalica mostra chiaramente che la non precipitazione del perossido è dovuta alla formazione di ioni complessi a spese dell'uranile, poichè dai lavori del Dittrich sappiamo che sono appunto questi sali che più inclinano alla formazione di simili complessi (1). E qui noto subito, poichè è un concetto su cui intendo di ritornare in seguito, che l'azione dell'acqua ossigenata costituisce un elegante metodo per indagare la costituzione dei sali di uranio con mezzi puramente chimici; infatti un composto quasi neutro come l'H_2O_2, meno che non agisca ossidando, non può modificare sensibilmente l'equilibrio degli elettroliti in presenza dei quali si trovi. Esaminandolo da questo punto di vista, vediamo che il comportamento degli altri sali, cloruri, nitrati, solfati concorda soddisfacentemente con quanto abbiamo osservato a proposito dei rispettivi acidi liberi: non hanno pressochè influenza ritardatrice i cloruri, la hanno in grado un po' più elevato i nitrati, e maggiore ancora i solfati. Solo è da notare che la precipitazione in soluzione neutra è in ogni caso assai più spinta che in acida: in presenza di solfato potassico $\frac{N}{10}$, ad es., precipita circa il 99 % dell'uranio, mentre non ne pre-

(1) Zeit. phys. ch., *29* (449-490).

cipita affatto coll'acido solforico della stessa concentrazione, e analogamente potrebbe dirsi pei nitrati e cloruri, come meglio mostra la seguente tabella che riporta, in numeri tondi, le percentuali di uranio non precipitato nelle varie soluzioni, secondo che risulta dalle analisi citate in questa Memoria.

	Acetico	Cloridrico	Nitrico	Solforico
Acido $\frac{N}{10}$	4,4 (1)	11,5	30,2	100
Sale ammonico N	100	0	4,9	8,9

Se dunque nell'insieme resta confermato quanto si è detto da principio sulla formazione di ioni complessi, soprattutto in soluzione solforica, d'altra parte possiamo aggiungere ora altre considerazioni a quanto si è esposto là. La notevole differenza tra la quantità di uranio che resta non precipitata in soluzione acida, e quella in alcalina, può dipendere, sì, in parte dall'azione specifica dissolvente degli idrogenoioni, secondo la equazione $UO_4 + 2\overset{+}{H} \rightleftharpoons \overset{++}{UO_2} + H_2O_2$, ma d'altra parte ci mostra che nel primo caso deve intervenire anche un altro fenomeno, pure dovuto agli Hioni stessi, e cioè la retrocessione della idrolisi, a cui i sali di uranile soggiacciono, come ha provato sperimentalmente il Dittrich (2); è chiaro che, quanto meno è idrolizzato il sale, tanto più facile sarà la formazione di anioni complessi. E con questa spiegazione concorda anche il comportamento, apparentemente anormale, degli acetoioni, che in soluzione acida permettono quasi del tutto la precipitazione del perossido, e in neutra, all'opposto degli altri, la impediscono. L'acetico infatti è un acido debole, poco ionizzato, e però nella sua soluzione scarseggiano tanto gli idrogenoioni, che potrebbero sciogliere il perossido e rimandare la idrolisi del sale di uranile, quanto gli acetoioni, che potrebbero formare complessi, mentre nella soluzione del sale ammonico bene ionizzato sono abbondanti questi. E in appoggio a questa spiegazione possiamo portare il fatto che, anche per gli altri anioni, i sali potassici impediscono la precipitazione assai più degli ammonici, appunto perchè i primi, per la maggiore elettroaffinità del K, sono più ionizzati dei secondi, come si osserva in modo particolarmente tipico nel caso dei solfati. A proposito di questi, che, fra gli anioni inorganici esaminati, mostrano la più forte influenza sulla precipitazione dell'UO_4, si potrebbe osservare che, veramente, il Dittrich nega che il solfato di uranile dia luogo alla formazione di ioni complessi, che hanno invece una parte importante nelle presenti spiegazioni. Ma a me sembra che il Dittrich nella sua asserzione si sia fatto guidare un poco dal preconcetto, e che si possano invece dedurre, dai suoi stessi dati sperimen-

(1) In questo solo caso, come si è visto, la soluzione acida era 2N.
(2) Loc. cit.

tali, argomenti a favore dei complessi; secondo questo autore infatti la conducibilità di un miscuglio equimolecolare di solfato di uranile e solfato sodico è inferiore del 16,6 % alla somma delle conducibilità dei componenti (1), mentre d'altra parte lo stesso autore giudica dovute alla formazione di ioni complessi le diminuzioni dal 18,6 al 14,9 % che si osservano nelle conducibilità di miscugli analoghi di acetati. E d'altra parte non può neppure supporsi che la diminuzione di conducibilità nel caso del solfato sia essenzialmente dovuta a una causa diversa (p. es., la retrocessione della ionizzazione per l'eccesso di anioni $\overline{SO_4}$), poichè l'andamento della conducibilità alle diluizioni considerate è lo stesso per ambedue i sali.

Del resto io do le interpretazioni sopra riportate solo come preliminari, e con riserva, pel fatto che i dati sperimentali sin qui raccolti, (i quali tendono, come abbiamo notato, ad un altro scopo, la determinazione cioè delle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio) le rendono bensì assai verosimili, ma non sono ancora sufficienti per appoggiarle in tutte le loro parti.

Chimica. — *Sulla mesoidria* (2). Nota di Giuseppe Oddo, presentata dal Socio E. Paternò.

Ho dimostrato recentemente (3) che i 5-azoeugenoli non sono azofenoli nè chinonidrazoni. La necessità d'immaginarne un'altra formola mi ha condotto ad una nuova ipotesi strutturistica, di carattere generale, che modifica alquanto le idee attualmente in uso sul concatenamento degli atomi, ed alla quale dò il nome di mesoidria (da *μέσος* = medio e idr = idrogeno) per il concetto che l'informa.

Io parto dall'ammettere che un atomo d'idrogeno, trovandosi vicino a due elementi polivalenti, possa dividere tra essi la sua valenza, assumendo posizione di equilibrio stabile mediana; e rappresento questa valenza che si sdoppia — come una risultante di forze in due componenti — biforcando ad un'estremità il solito simbolo rettilineo $\prec$.

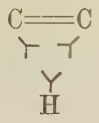
La condizione perchè ciò possa avvenire è che tra questi due atomi polivalenti esista un doppio o triplo legame che li unisca direttamente, o per mezzo di uno o più altri atomi: sdoppiandosi una valenza di ciascuno

(1) Zeit. phys. ch., *29*, 474-476.

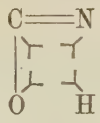
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(3) In collaborazione con E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. (1906), II, 1.

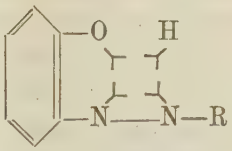
di questi elementi (1) che è in rapporto con l'idrogeno ne risultano formole come queste:



[I]



[II]



[III]

delle quali [I] rappresenta l'acido cianidrico, [II] l'acido cianico e [III] gli o-ossiazo, corpi tutti che presentano l'interessante fenomeno, del quale molto e da lungo tempo s'è cercato invano di trovare una spiegazione, di fornire due serie di derivati diversi (al C ed all'N [I], ed all'O e all'N [II] e [III]), mentre si ritorna sempre alla medesima sostanza d'origine.

Ammettendo questa ipotesi, troviamo modo d'interpretare con formole analoghe la costituzione di tutte le sostanze descritte finora come pseudomere, tautomere o allelotropiche (che presentano cioè il fenomeno detto sopra) ed il comportamento della maggior parte di esse come pseudoacidi, capaci cioè di dar sali soltanto in seguito a trasposizione; acquistiamo un concetto ben definito sulla natura e limite di tali trasposizioni (2); ed arriviamo per la prima volta a spiegare il comportamento chimico-fisico degli acidi organici e di quelli inorganici ossigenati, così diverso da quello degli idracidi degli alogeni.

Procederò con quest'ordine nell'esposizione.

A. — Sostanze così dette tautomere.

Le dividerò nei tre gruppi, dei quali ho riportato sopra gli esempi, cioè con due, tre o più di tre atomi polivalenti.

I Gruppo. Il caso meglio definito è appunto quello dell'acido cianidrico, che è tra i più noti e classici. La formola [I], a differenza delle altre proposte finora, spiega la sua natura indifferente; difatti in soluzione acquosa anche diluita conduce l'elettricità « wenig besser als reines Wasser » (3); e c'indica in qual modo dia origine alle due note serie di eteri:

$$R-C\equiv N \qquad\qquad C=N-R$$

nitrili — isonitrili

(1) Per l'ipotesi della « Partialvalenz » emessa da Thiele per ispiegare il comportamento di due doppi legami coniugati, essenzialmente diversa da questa, si vedano le Memorie in cui è esposta: Annalen, *306*, 142, 145, 171, 176, 197, 201, 225, 241 e 247 (1899); *311*, 241 (1900); *319*, 129, 144, 155, 180, 196, 211, 226; e si veda inoltre Ciamician, Gazz. chim. ital., 1905, II.

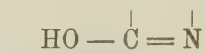
(2) L'ipotesi di Claus sulle valenze dirette verso un centro comune (Journ. prakt. Ch. *51*, 338 (1895) nella sua indeterminatezza non lascia invece in alcun modo prevedere i composti che possono derivare dalla sostanza d'origine.

(3) Ostwald, Lehrbuch allg. Chemie, II, 849 (1887).

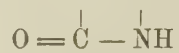
Questo gruppo è caratterizzato dalla variabilità della valenza di uno degli elementi: nell'acido cianidrico, composto mediano, il carbonio è trivalente; nei nitrili tetra-; e negl' isonitrili bivalente.

II Gruppo. Vi appartiene un grandissimo numero di classi di corpi, ed ogni giorno se ne scoprono nuovi casi, dovuti alla formazione di moltissimi nuclei mesoidrici tetragonali col variare della natura dei tre elementi polivalenti, che ivi si trovano. Ne piglierò in esame soltanto alcuni.

1. Il nucleo mesoidrico [II] dell'acido cianico lo troviamo in molte molecole organiche acicliche e cicliche a costituire in generale quella supposta tautomeria, che veniva limitata tra le due formole:

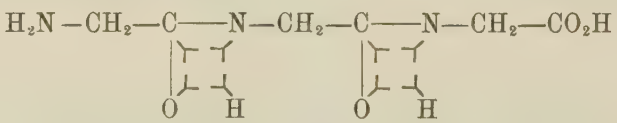


lattimica



lattamica

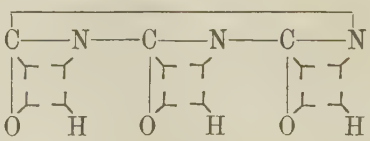
Tra i composti a catena aperta basterà citare i polipeptidi: E. Fischer nelle sue numerose ricerche (1) è riuscito sempre ad isolarne una sola forma cristallizzata, anche quando nelle molecole si trovassero assieme parecchi di quei gruppi, come più spesso avviene, i quali potevano far prevedere l'esistenza di diverse forme isomere. Questo fatto trova spiegazione ammettendo per tutti come stabile una forma costante, la mesoidrica [IV]. Esempio:



diglicilglicina

[IV]

Tra i composti ciclici rammenterò anzitutto l'acido cianurico, trimero del cianico, di cui da parecchio tempo si conoscevano pure due serie di derivati (all' O e all' N), e che un recente lavoro di Hantzsch (2) ha dimostrato pseudoacido, ciò che non troverebbe spiegazione nè con la struttura ossidrilica, nè con quella imidica. La sua formola [V] risulta dall' unione in catena esagonale di tre di quei nuclei mesoidrici:

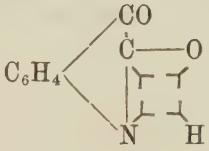


[V]

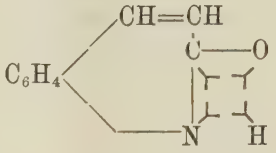
(1) Berichte XXXIX, 530, Vortrag (1906).

(2) Berichte XXXIX, 137 (1906).

E mi limiterò a citare ancora il caso classico dell'isatina [VI], che diede origine all'ipotesi della pseudomeria di Baeyer (1), ed il carbostirile [VII], il cui comportamento chimico, com'è facile capire, viene completamente interpretato col solito meccanismo dell'apertura del nucleo mesoidrico all'N o all'O:

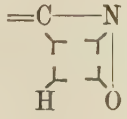


[VI]



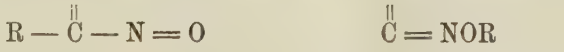
[VII]

2. Se nel nucleo mesoidrico esaminato si pone in mezzo l'azoto tra gli altri due elementi polivalenti, ne risulta quest'altro [I]:



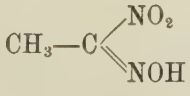
[I]

Noi non possiamo ancora dire se allo stato libero esso rappresenti l'acido fulminico, a causa delle scarse conoscenze su questo corpo: s'ignora difatti se questo sia un pseudoacido e se possa dare o no le due serie di derivati:

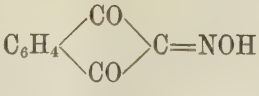


I casi di mesoidria si presentano saturando le due valenze residuali del carbonio con radicali diversi. Essi sono dei più interessanti, perchè mostrano ad evidenza la necessità d'una nuova ipotesi, adatta a modificare le rigide nozioni strutturistiche attuali.

Difatti è avvenuto ad Hantzsch (2) che, dopo aver dimostrato pseudoacidi sia l'acido etilnitrolico [II] che l'isonitrosodichetoidrindene [III], perchè allo stato libero hanno una costante d'affinità molto minore di quella dell'acido acetico (trecento volte il primo e dieci volte il secondo), mentre i loro sali sono meno idrolizzati dell'acetato sodico, non potè costruire per mezzo della teoria strutturistica che una sola formola per ciascun corpo, e questa attribuì alla sostanza d'origine:



[II]

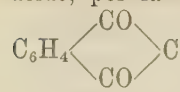


[III]

pur essendo costretto ad ammettere che il gruppo isonitroso, di carattere

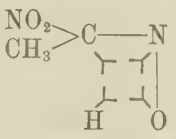
(1) Berichte XVI, 2188 (1883).

(2) Con Barth ed altri. Berichte, *35*, 210-226 (1902).

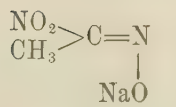
acido, per la vicinanza di radicali così fortemente negativi come $-NO_2$ e  tenda a diventare indifferente; e non ha trovato alcun modo per rappresentare la costituzione dei sali.

Quest'insufficienza di teoria e la contradizione evidente con i fatti spariscono con le formole mesoidriche [IV] e [V], le quali non solo spiegano fedelmente tutto ciò che conosciamo:

[IV]

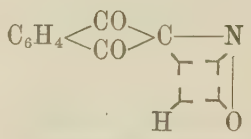


ac. etilnitrolico

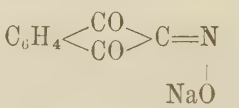


sale sodico

[V]

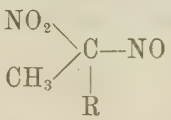


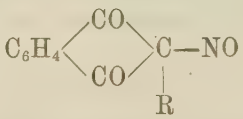
isonitrosodichetoidrindene



sale sodico

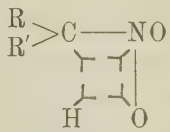
ma lasciano prevedere la possibilità dalla formazione dell'altra serie di derivati:





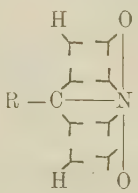
con l'apertura del nucleo mesoidrico dalla parte dell'ossigeno nella sostituzione dell'H con R; e quindi per es. del passaggio dai nitroli ai pseudonitroli.

3. Dal medesimo nucleo mesoidrico si possono far derivare i nitrocomposti alifatici [I], con la differenza che l'azoto vi è pentavalente:



[I] (1)

(1) Per i nitrocomposti primarî meriterebbe d'esser presa pure in considerazione la formola bimesoidrica [II]:

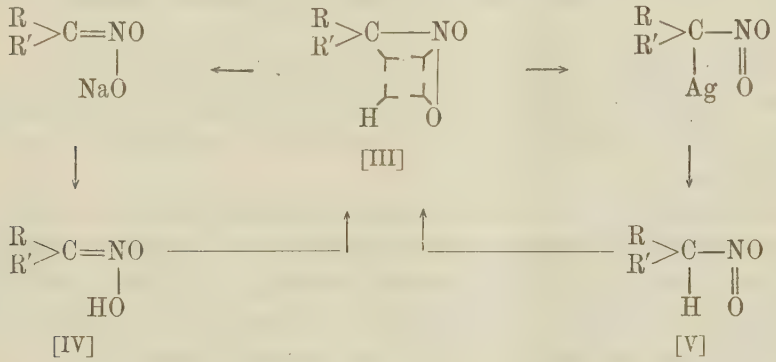


[II]

che interpreta, tra le altre cose, più completamente la formazione di tutti i prodotti di

È stato dimostrato che allo stato libero sono tutti pseudoacidi (1) e danno due serie di sali (all' O con i metalli alcalini ed al C con l'Ag (2)); le cui soluzioni trattate con la quantità equivalente d'acido cloridrico, a differenza di quelle recenti dei prodotti d'origine, appena ottenute hanno reazione fortemente acida e conducono bene l'elettricità, perchè i nitrocomposti si sono trasformati negl' isonitrocomposti, veri acidi (3).

Tutto questo interessante comportamento viene spiegato con la formola mesoidrica, e possiamo dire con questa soltanto finora:



I composti idrogenati del tipo [III] rappresentano le sostanze prime indifferenti; quelli [IV] gl' isonitrocomposti; e finalmente la probabilità dell'esistenza degli altri della formola [V], pure a funzione acida e capace di dar sali, come ho notato, a me pare risulti dalla differenza delle costanti d'affinità riscontrata a caso da Hantzsch e Veit (4) nelle due soluzioni preparate, nel modo sudetto, una dal sale potassico e l'altra da quello d'argento del dinitrometano. Per confermare però quest' ultima parte occorre estendere molto lo studio di confronto sulle proprietà di tali due differenti soluzioni, che sinora era capitato soltanto per caso.

La formola mesoidrica inoltre spiega la stabilità diversa degli isonitrocomposti, quale è stata riscontrata sperimentalmente. Difatti Hantzsch e Veit hanno dimostrato che l'isonitrometane è poco stabile; lo è di più l'isoni-

---

decomposizione, cui danno origine (Berichte, *32*, 613 (1899). Me ne occuperò in uno speciale lavoro sperimentale.

(1) Berichte, *32*, 600, 607 e 628 (1899).

(2) Che i sali di Ag contengano questo metallo legato al carbonio, risulta dal fatto (Berichte, *32*, 636 (1899)) che trattati con ioduro di metile danno il nitrocomposto dell'idrocarburo superiore, per es.:

$$Ag-C(NO_2)_3 \xrightarrow{JCH_3} CH_3-C(NO_2)_3$$

(3) Hollemaun, Rec. Trav. Chim., *15*, 365 e *16*, 162 e Hantzsch, loc. cit.

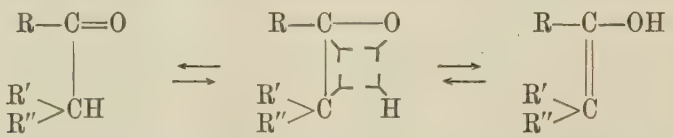
(4) Loc. cit., 625-626.

troetane; ma l'uno e l'altro esistono soltanto in soluzione e fugacemente; mentre sono ancora più stabili il fenilnitrometane ed i suoi prodotti di sostituzione con Br e $-NO_2$ nel fenile, tanto che si riesce perfino ad ottenerli anidri; però anch'essi hanno tendenza marcata a trasformarsi nel nitrocomposto indifferente d'origine.

Si può quindi asserire: *Quanto più complesso è il radicale* R, *tanto maggiore è l'influenza ch'esso esercita sul nucleo mesoidrico per farlo aprire, e quindi più facilmente si ottengono e sono più stabili uno o tutti e due i composti desmotropici idrogenati che possono formarsi con tale apertura.*

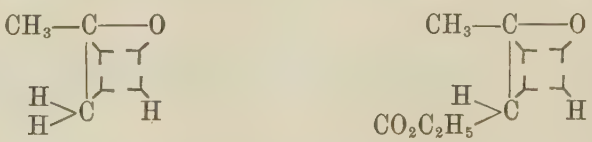
Questa legge è d'indole generale per tutti i composti mesoidrici, come vedremo sempre in seguito, ed in modo più dettagliato a proposito degli acidi organici, che sono stati più estesamente ed accuratamente studiati a questo proposito.

4. Limitandoci per ora alle conoscenze esposte, passiamo a considerare la tanto discussa forma chetoenolica, sorgente di estese ricerche e discussioni, che hanno lasciato sempre le questioni irresolute (1) e nella quale si sono riscontrati i più antichi e numerosi casi di desmotropia. La forma mesoidrica [I], che può dare origine alle due collaterali desmotropiche *on* [II] ed *ol* [III]:



[II] [I] [III]

ce ne spiega il comportamento: essa risente nella sua stabilità dell'influenza dei tre radicali R, R′ e R″; e perciò, analogamente che nei nitrocomposti, il nucleo mesoidrico resta stabile e si ha quindi una sola sostanza idrogenata con due serie di derivati diversi se i radicali sono semplici, come nell'acetone [IV] e nell'etere acetoacetico [V]:

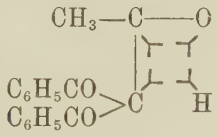


[IV] [V]

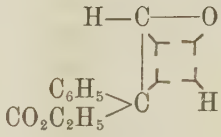
e cade così il concetto gravemente erroneo, al quale tuttavia si è dovuto prestar fede finora, che queste ed altre sostanze della stessa natura siano miscugli dei due isomeri desmotropici *on* ed *ol* possibili, pur avendo pro-

(1) Gazz. chim. ital. *34*, II, 208 (1904).

prietà fisiche costanti (1). Tenderà invece ad aprirsi se i radicali diventano più complessi, e più facilmente col crescere della complessità di essi, dando così origine a composti desmotropici aventi tutte le gradazioni di stabilità, da quella scarsissima per cui il nuovo composto appena messo in libertà si trasforma nell'isomero meso stabile (pseudomeria), a quella in cui i due isomeri allo stato libero, meso e desmotropico, hanno stabilità quasi uguale, tanto che basta variare il solvente o la temperatura per trasformare l'uno nell'altro e viceversa (vera desmotropia (2)). Esempî il dibenzoilacetone [VI] e l'etere formilfenilacetico [VII] (3):



[VI]

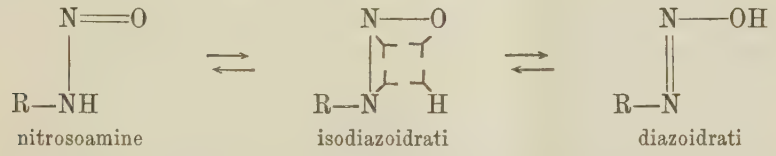


[VII]

che esistono allo stato libero sotto due forme, verosimilmente meso ed *ol*, mentre della forma *on* si hanno soltanto i derivati. Così per tutti i casi di desmotropia che si riscontrano in letteratura.

5. Fra i due atomi polivalenti del nucleo mesoidrico può mancare il carbonio, come per es. [I]:

[I]



nitrosoamine — isodiazoidrati — diazoidrati

ed alla stregua dei nuclei contemplati riuscirà facile al lettore prevedere tutti gli altri nuclei mesoidrici possibili ed il loro comportamento. In questa rassegna chi volesse avere una certa guida, potrebbe avvalersi delle triadi di elementi polivalenti contemplate da Laar (4) a proposito della sua ipotesi delle oscillazioni, nelle quali basterà introdurre i miei due concetti fondamentali delle valenze sdoppiabili e l'idrogeno in mezzo.

In generale, concludendo su questo gruppo, dirò che i nuclei mesoidrici tetragonali sono caratterizzati dal fatto che, a differenza di quelli triangolari del I gruppo, la valenza degli elementi che li costituiscono non muta con l'apertura di essi; ed a differenza di quelli del III gruppo possono dare

(1) Butlerow, Annalen *189*, 77 (1876); Laar, Berichte *18*, 648 (1885) e *19*, 730 (1886); Knorr, Annalen *303*, 133 (1898) e *306*, 350 (1899).

(2) Knorr, loc. cit.

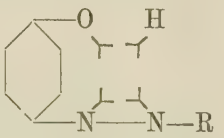
(3) Berichte *25*, 1785 e *27*, 114; *20*, 2933 e *28*, 767; Annalen *277*, 184 e *291*, 147; Zeits. phys. Ch. *34*, 46:

(4) Berichte *19*, 790 (1886).

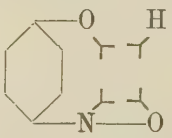
soltanto due serie di derivati, desmotropici o di sostituzione che siano, di struttura che si può prevedere, per cui le ricerche che si possono eseguire in questo campo restano ben determinate.

III Gruppo. Lo possiamo riferire al II, con formazione cioè d'un nucleo tetragonale mesoidrico, nel quale però due soltanto dei tre atomi polivalenti che lo costituiscono sono legati tra loro direttamente per valenza intera, oltre che per la mezza valenza.

Oltre l'esempio dato avanti degli ossiazocomposti, siano essi o-, m-, o p- [I] rammenterò i cosidetti nitrosofenoli o chinonossime [II], che si possono intendere formati dagli ossiazo sostituendo il gruppo $-\overset{\dashv}{\underset{\dashv}{N}}-R$ con $-\overset{\dashv}{\underset{\dashv}{O}}$



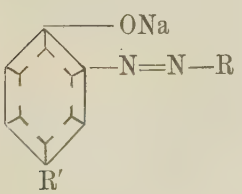
[I]



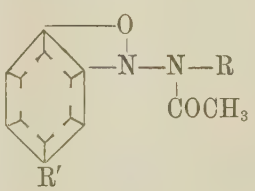
[II]

Evidentemente negl'isomeri o-, m-, o p- la distanza maggiore dei tre elementi polivalenti del nucleo mesoidrico renderà sempre meno stabile il nucleo medesimo; ciò che vien confermato dalla esperienza, la quale insegna che, pur essendo tutti questi corpi pseudoacidi (1), i composti para si prestano più facilmente a dare derivati di costituzione diversa dalla propria per trasposizione atomica.

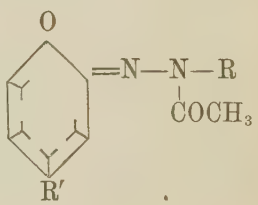
Essendo il nucleo tetragonale mesoidrico costituito in un solo lato da valenza intera, l'apertura di esso per desmotropia o sostituzione dell'idrogeno può avvenire facilmente negli altri tre lati costituiti da mezze valenze; e perciò si possono formare, invece di due, tre serie di derivati diversi, come per es. nel caso degli ossiazo:



[I]



[II]



[III]

Lo stesso è da ripetere per i nitrosofenoli.

Ho riportato i doppî legami dell'esagono benzenico pure con valenze sdoppiate, perchè così si può comprendere più facilmente il meccanismo della

(1) Berichte *32*, 3089-3109 (1899); Gazz. chim. ital., loc. cit.

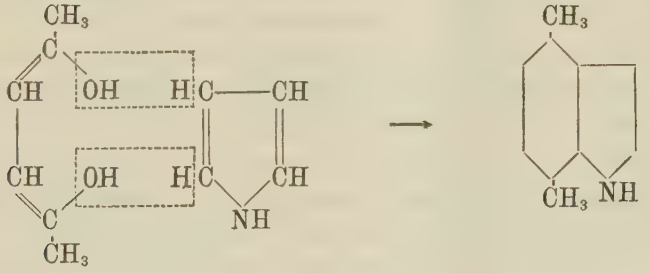
trasposizione, quando ad essa partecipa anche il nucleo aromatico, come nei derivati [III] (1).

È chiaro che di queste tre serie possibili di derivati nei singoli casi qualcuna può mancare, per difficoltà maggiore di formazione.

Chimica. — *Sopra alcuni prodotti di condensazione dei pirroli* (2). Nota di G. Plancher e R. Ciusa, presentata del Socio G. Ciamician.

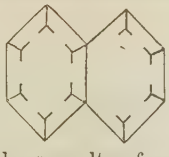
Alcuni anni or sono uno di noi (3), con diversi collaboratori, ha studiato le condensazioni che si hanno coi pirroli, a mezzo dell'acetato di zinco, sia da soli, sia con quantità equimolecolari di acetonilacetone, ed è arrivato alla conclusione che quei corpi si comportavano nel modo come se, preventivamente, una parte delle molecole si idrolizzasse in ammoniaca e nel corrispondente γ-dichetone o γ-chetoaldeide, e che in seguito questi ultimi reagissero alla loro volta sulle molecole di pirroli rimaste inalterate dando luogo ai prodotti finali della reazione.

Pei quali prodotti, a dir vero, solo in parte si potè arrivare ad accertare la costituzione. Così ad esempio, si potè esattamente stabilire che l'acetonilacetone reagisce sul pirrolo in questo modo: (assumendo in primo luogo la sua forma enolica).



venendo così a formare il Bz-4,7-dimetilindolo.

(1) Questa formola che io così propongo per l'esagono benzenico, ne spiega elegantemente e semplicemente il comportamento ancora meglio di quella data da Thiele (l. c.). Basterà dire per ora, per es., che rappresentando allo stesso modo la naftalina con la formola:



si capisce molto meglio che con qualunque altra formola data finora, perchè uno soltanto dei due nuclei mostri carattere più prettamente aromatico; e così, tra le altre cose, perchè per riduzione con l'interessante metodo di contatto descritto da Sabatier si ottenga soltanto la tetraidronaftalina.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.

(3) G. Plancher (con F. Cattadori ed E. Tornani). Ber. d. deutsch. chem. Ges. *35*, 2606;

Mentre questa costituzione è posta fuor di dubbio dal confronto del corpo così ottenuto, col prodotto di condensazione indolica del *p*-xililidrazone dell'acido piruvico; pei prodotti basici, ottenuti dai due isomeri dimetilpirroli, simmetrico (α, α^1) e asimmetrico (α-β^1), sia da soli che coll'acetonilacetone, la determinazione delle relative costituzioni resta tuttavia imprecisata e non ancora posta su basi sperimentali.

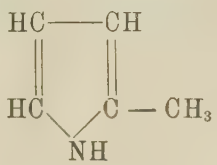
Noi abbiamo ripreso questo studio e ne comunichiamo qui i risultati, quantunque incompleti, per la partenza di uno di noi dal laboratorio di Bologna.

Anzitutto ci parve interessante vedere, se sostituendo all'acetonilacetone la succindialdeide nella reazione col pirrolo si poteva arrivare, anzi che ad un indolo metilato, all' indolo fondamentale stesso.

Avemmo a quest' uopo dalla gentilezza e dalla liberalità del chiar.mo prof. Carl Harries dell' Università di Kiel alcuni grammi della succindialdeide da lui ottenuta per scissione del pirrolo (1). Causa però la sua grande alterabilità, la succinaldeide, che facemmo agire sul pirrolo nelle stesse condizioni che l'acetonilacetone, non ci condusse allo scopo. L'aldeide quasi istantaneamente si trasformò in un prodotto resinoso, sottraendosi pel seguito alla reazione; dalla quale non potemmo ricuperare che del pirrolo inalterato, senza traccie d' indolo.

Fallito questo tentativo, che però riprenderemo presentandosi *a priori* non privo di possibile successo, esaminammo anche se il pirrolo da solo potesse, trattato con acetato di zinco, dare l' indolo. Anche questa prova eseguita nelle stesse condizioni delle precedenti non ebbe esito felice. Questa pure dovremo in seguito ritentare in migliori condizioni.

La differenza tra il prodotto della reazione del pirrolo, con quelli dei pirroli dimetilici, quello neutro e questi basici, e l'esame della formula dei composti primitivi ci fece supporre che si arrivasse a veri indoli solo nel caso in cui nel pirrolo di partenza i due posti adiacenti al doppio legame pirrolico fossero occupati da idrogeno. Volemmo verificare anzitutto questa ipotesi facendo bollire con acetato di zinco l'α-metilpirrolo



sia da solo sia con acetonilacetone.

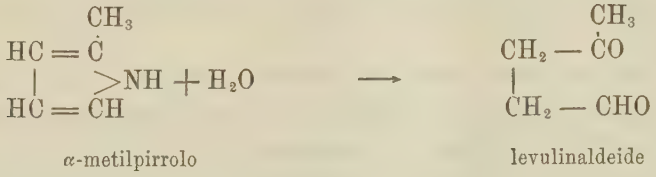
Rendiconti dei Lincei, *11*, 2° sem., 210. Idem e E. Tornani, Gazz. chim. ital., *35*, 1, 461. Idem e A. Caravaggi, Rendiconti dei Lincei, *14*, 1° sem., 157.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *34*, 1488; *35*, 1183.

Tanto nell'un caso che nell'altro si ebbe formazione di corpi indolici, accertata qualitativamente a mezzo della formazione dei picrati colorati in modo caratteristico, rosso-granato, come li danno gli indoli.

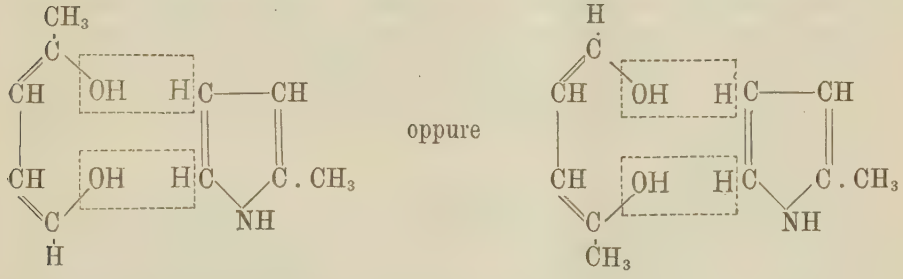
Il metilpirrolo secondo la nostra persuasione può reagire in due modi.

In entrambi dapprima una parte del pirrolo si deve idrolizzare in levulinaldeide.

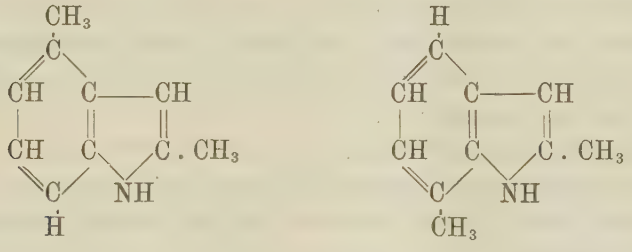


α-metilpirrolo — levulinaldeide

in seguito poi la levulinaldeide può agire in due modi differenti e cioè



dando luogo rispettivamente ai due Py-Bz-dimetilindoli



pur restando possibile che una delle due direzioni della reazione sia la preferita e uno dei derivati si formi in assoluta prevalenza sull'altro.

Un altro modo di reagire potrebbe pure essere quello che la levulinaldeide reagendo dall'altro lato del pirrolo desse luogo come nel caso dei dimetilpirroli a corpi di natura basica, analoghi ai descritti, e che possono per la stessa ragione sopra detta essere di due forme.

Condensazione dell'α-metilpirrolo con acetato di zinco. — Grammi cinque di α-metilpirrolo sciolti in cento grammi di acido acetico al 90 %

addizionati di gr. 10 di ossido di zinco si fanno bollire energicamente per 24 ore successive in apparecchio a ricadere. Trascorse le quali si scaccia la maggior parte dell'acido acetico distillandolo a pressione ridotta. Il residuo venne alcalinizzato leggermente con potassa e distillato al vapor d'acqua. Nel primo distillato si sente forte l'odore di ammoniaca, il susseguente assume odore indolico assai leggero. Si estrae ripetutamente con etere, e l'estratto si sbatte quindi con acido cloridrico molto diluito per togliergli i prodotti basici.

La soluzione eterea seccata su carbonato potassico lascia per residuo un olio bruno e denso che venne distillato a pressione ridotta e passò quasi completamente a 180° e 20 mm. di pressione.

Di fresco distillato si presenta come un olio di debole odore fecale, lentamente alterabile alla luce ed all'aria. Se ne preparò il picrato trattando la sua soluzione benzolica calda colla quantità calcolata di acido picrico. Per raffreddamento si depositò in una massa di aghi finissimi rosso-bruni. Questo picrato si altera all'aria umida ma si conserva bene in atmosfera secca.

Fonde dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo a 158°-159°.

Gr. 0,1699 di sost. diedero gr. 0,3205 di CO_2 e gr. 0,0551 di H_2O.

In cento parti

Calcolato per $C_{10}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Trovato	
C	51,33	C	51,44
H	3,74	H	3,60

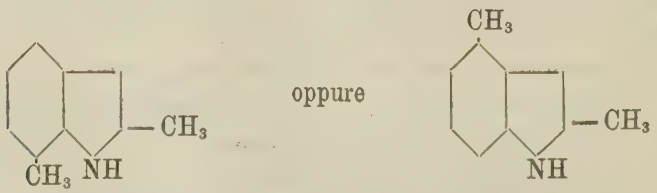
Come si vede i dati analitici concordano colla composizione voluta da un dimetilindolo.

Nell'acido cloridrico diluito passò in traccie una sostanza basica, e che fu identificata per piridina, che però proveniva, come verificammo, dal prodotto primitivo, l'α-metilpirrolo, per essere esso stato preparato secondo A. Pictet per via pirogenica (1).

Di altre basi nessuna traccia.

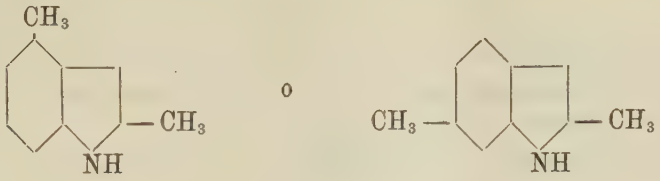
Sembra dunque che si sia formato uno solo degli indoli possibili, o almeno che uno sia in grande prevalenza sull'altro come si arguisce dal picrato che si ottiene.

Il dimetilindolo ottenuto può essere

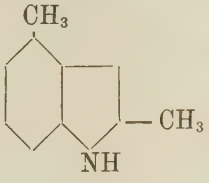


(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 2793; *38*, 1947.

e deve ottenersi anche condensando con cloruro di zinco il *m*-tolilidrazone dell'acetone. Anche in questo caso possono formarsi due isomeri, cioè:



Siccome i prodotti che derivano dall'α-metilpirrolo non possono avere il metile che o nel posto 4, o nel posto 7, così è verosimile che essendo l'indolo ottenuto in questa reazione identico al primo, deve avere delle due la prima forma, cioè dovrà essere probabilmente il 2,4-dimetilindolo.



Preparazione del 2,4-dimetilindolo dal m-tolilidrazone dell'acetone. — Otto grammi di *m*-tolilidrazina, preparata col metodo di Meyer e Lecco [1], furono mescolati con quattro grammi di acetone. La massa si riscalda e si separa dell'acqua. La reazione si compie riscaldando il miscuglio a bagno-maria per due ore. L'idrazone così formato si scioglie in etere e l'etere si secca con carbonato potassico anidro. Dopo evaporato il solvente si distilla l'idrazone a pressione ridotta; passa quasi tutto a 140° e 22 mm. di pressione. L'idrazone così purificato si condensa mescolandolo con 5 volte il peso di cloruro di zinco e riscaldando il miscuglio in bagno d'olio a 180° per alcuni minuti. Dopo raffreddamento si scioglie il tutto in acido cloridrico diluito e si estrae con etere. Dopo evaporato l'etere, l'indolo vien distillato col vapor d'acqua, estratto con etere un'altra volta, ed infine, dopo aver seccato la soluzione eterea, ed evaporato il solvente a bagno maria, distillato a pressione ridotta. La maggior parte passa a 180° e 20 mm. di pressione. Si ottiene un liquido denso di debole odore fecale, che fu trasformato nel picrato corrispondente aggiungendo alla soluzione in poco benzolo anidro la quantità calcolata di acido picrico. Si riscalda a bagno-maria sino a completa soluzione e per raffreddamento si ha una massa di cristalli aghiformi minutissimi d'un color rosso-bruno e perfettamente identici ai cristalli del picrato del dimetilindolo ottenuto dall'α-metilpirrolo. Questo picrato fonde

[1] B. *22*, 841; B. *16*, 2976.

a 158°-159° e mescolato col precedente conserva inalterato il punto di fusione (1).

Colgo l'occasione per esprimere le mie idee attuali sulla costituzione delle tre basi isomere $C_{12}H_{15}N$, ottenute:

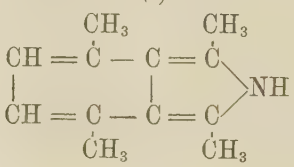
1ª Condensando l'α-α'-dimetilpirrolo sia da solo che con acetonilacetone (I).

2ª Condensando l'α-β'-dimetilpirrolo (II).

3ª Condensando l'α-β'-dimetilpirrolo coll'acetonilacetone (III).

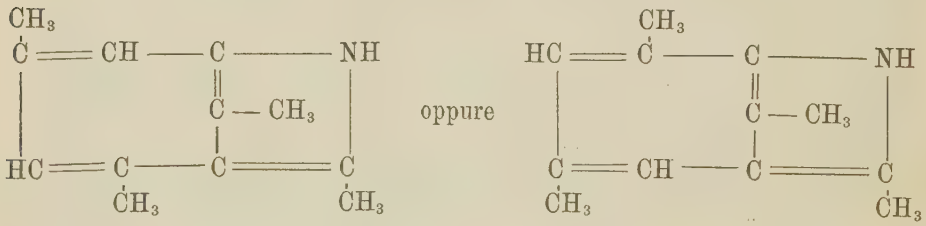
Alla prima fu assegnata come probabile la formola

(I)



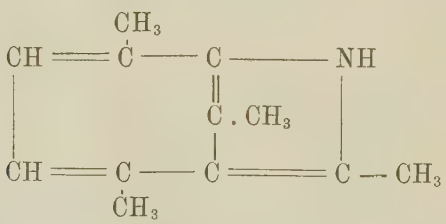
alla seconda o quella

(II)



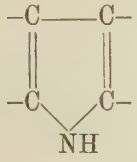
alla terza quella

(III)



(1) Il dimetilindolo da noi ottenuto è molto probabilmente identico a quello ottenuto da M. Dennstedt per azione dell'acido solforico sul cloridrato del dimetildipirrolo corrispondente all'α-metilpirrolo. Ber. d. deutsch. chem. Ges. *21*, 3439.

Attribuii a questi corpi la formola predetta, perchè supponevo che questa fosse una reazione tra i γ-dichetoni e l'idrogeno pirrolico e che quindi la saldatura dell'acetonilacetone col pirrolo avvenisse al posto in cui si trovano gli idrogeni eliminabili, qualunque esso sia; e perchè allora non ebbi ben presente alcune proprietà delle basi indoliniche ed indoleniniche, allora allo studio. Tutti questi corpi conterrebbero nella loro formula il nucleo pirrolico



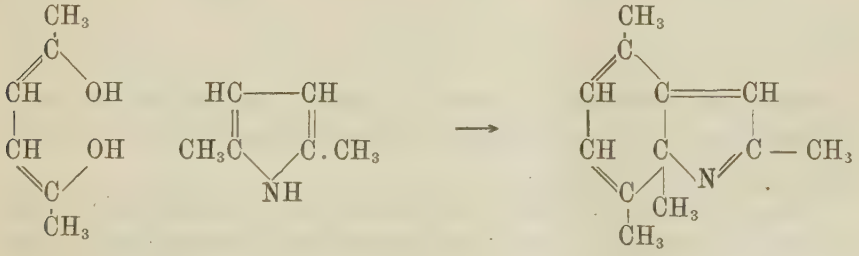
e sarebbero quindi dei veri pirroli sostituiti.

Fin d'allora mi parve eccessiva la basicità di questi corpi, che io credetti in certo qual modo spiegabile coll'incremento di proprietà alcaline che presentano i pirroli superiori di fronte al pirrolo.

Ma v'ha un altro argomento che getta il sospetto su queste formole, ed è questo:

Malgrado la grande analogia e la piccola differenza che esiste tra la base ottenuta dall'α,α'-dimetilpirrolo (I), e quelle ottenute dall'altro dimetilpirrolo (II e III) esiste nelle loro formule una grande differenza. Nella prima si possono discernere due nuclei, uno idroaromatico di sei atomi di carbonio ed uno pirrolico; nelle altre invece un nucleo di sette atomi ed un pirrolico, condizioni queste che dovrebbero influire molto più sulle proprietà di queste basi.

Ora propendo invece ad ammettere che, per mezzo della sua forma enolica, l'acetonilacetone, agisca sempre sul doppio legame pirrolico o, per esprimermi meglio, sempre si attacchi ai due atomi di carbonio adiacenti al doppio legame.



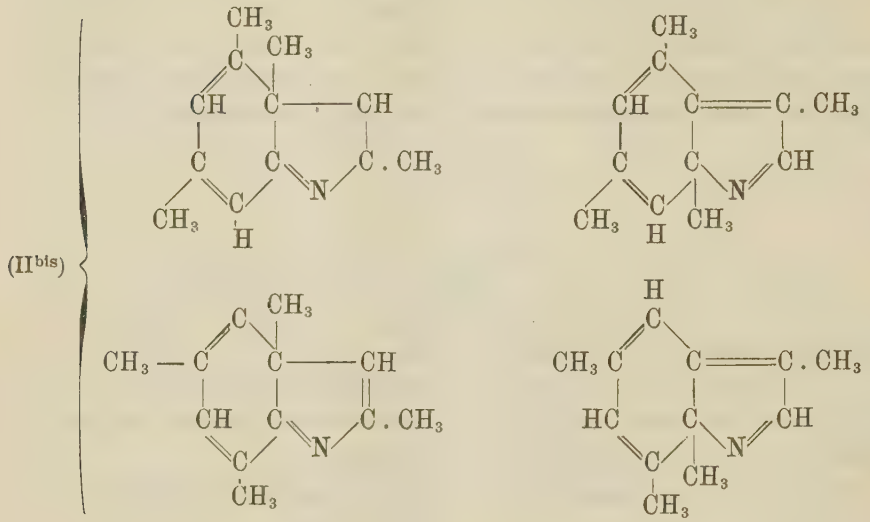
(I^{bis})

Le basi che in tal modo verrebbero a formarsi dovrebbero avere una speciale formula pirroleninica.

A quella dal dimetilindolo simmetrico spetterebbe la formula (I^{bis}) scritta sopra.

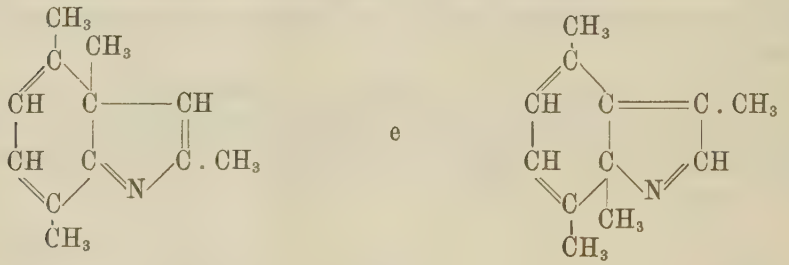
A quella dal dimetilpirrolo asimmetrico, una delle quattro (II^{bis}) formole

(II^{bis})



Per quella dall'acetonilacetone e dimetilpirrolo asimmetrico sarebbero possibili due formule

(III^{bis})



Queste spiegherebbero la basicità di questi corpi meglio delle altre; conserverebbero una più stretta relazione, con la reazione per la quale si forma il Bz-4,7-dimetilindolo.

Sento il bisogno di ripetere che queste come le prime formule proposte non hanno ancora altro che un valore aprioristico, ed esprimo su di esse il massimo riserbo.

Tuttavia quanto ho esposto mostra quanto si presenti complessa la risoluzione della costituzione di questi prodotti.

G. Plancher.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R.CH:CH.CH:CH.CO.R. (1) Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Lo studio della facoltà di addizionarsi di diverse sostanze al legame etilenico ha formato e forma tuttora oggetto di numerose ed interessanti ricerche (2). Per l'addizione dell'idrossilamina, che fu studiata da Harries (3), Posner (4) ed altri (5), fu osservato che essa avviene per lo più abbastanza difficilmente ed in condizioni speciali di esperienza (6).

Per questa ragione acquistano speciale importanza le ricerche eseguite da G. Minunni sull'azione dell'idrossilamina sui chetoni dal tipo del dibenzalacetone (7). Per ebullizione della soluzione alcoolica di questi chetoni con cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico, quest'autore ottiene, come prodotto principale della reazione, le corrispondenti idrossilaminossime. La più facile formazione di questi composti è probabilmente da attribuirsi alla natura dei radicali collegati al legame etilenico. Ed invero i precedenti ricercatori, salvo qualche rara eccezione (8), non si erano occupati di questa reazione che su corpi delle serie alifatica o aliciclica, molto differenti dai corpi suddetti.

Allo scopo di vedere quanto influisca la differenza dei radicali sostituenti sull'andamento di questa classe di reazioni, mi è sembrato non privo di importanza studiare il comportamento del cinnamilidenacetofenone e del cinnamilidenacetone:

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5 \quad ; \quad C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

rispetto all'idrossilamina. In questi due chetoni il legame etilenico, *coeteris paribus*, è influenzato nel primo chetone dal benzoile, nel secondo dall'acetile.

Su questi due chetoni, in soluzione alcoolica bollente, ho fatto agire il cloridato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico per lo stesso tempo, I risultati dell'esperienza mostrarono, come era da prevedersi per quanto ho

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.

(2) Vorländer, A. *341*, 1. A. *345*, 155.

(3) A. 330, 185, B. *31*, 1380; 1808.

(4) B. *36*, 4305.

(5) Gattermam und Stockhausen B. *25*, 3356; Garelli, B. *26*, 603; Knoevenagel e Weissgerber B. *28*, 2995; lo stesso e Renner, B. *30*, 251.

(6) A. *330*, 203.

(7) G. *27*, II, 263; *29*, II, 387, 404. Rendiconti Acc. Lincei, *14*, II, 420.

(8) Claus J. p. Ch. 54, 405, Vorländer, B. *30*, 2270.

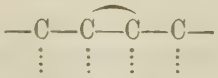
detto più sopra, che i due chetoni reagiscono molto diversamente l'uno dall'altro: mentre il primo dà in massima parte un'idrossilaminossima

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(=NOH).C_6H_5.NH_2OH$$

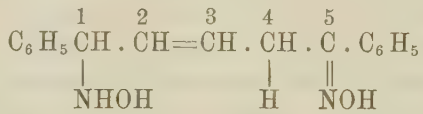
il secondo dà solamente l'ossima normale

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(=NOH).CH_3.$$

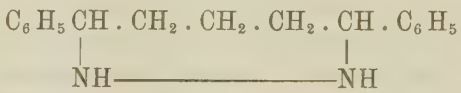
Lo studio di questi due chetoni presenta inoltre un interesse speciale, dato il sistema dei due doppi legami coniugati in essi presente. In un sistema tale si ha, se si vuole applicare la nota regola di Thiele, che gli atomi di carbonio non saturi sono gli estremi



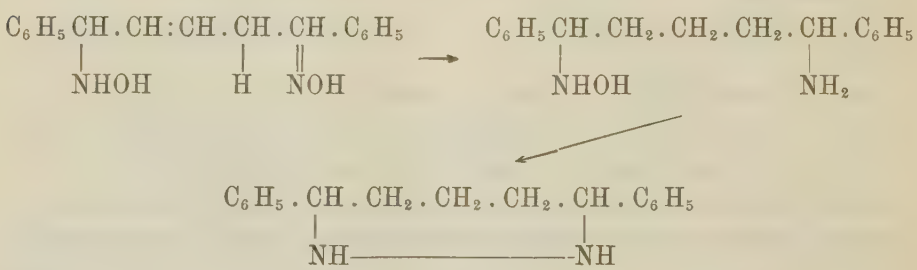
e per la cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima si può quindi ammettere che l'addizione dell'idrossilamina avvenga agli atomi di carbonio 1, 4



così che, al prodotto di riduzione spetterebbe la formula



prodotto formatosi attraverso le seguenti fasi intermedie



e di cui fu preparato ed analizzato un monobenzoil derivato. Ad ogni modo lo studio della costituzione di questo prodotto di riduzione formerà oggetto di una prossima Nota.

Parte sperimentale

1. *Azione dell'idrossilamina sul cinnamilidenacetone.* — Ad una soluzione alcoolica di gr. 7,4 di chetone si aggiungono separatamente soluzioni

alcooliche di gr. 12 di acetato sodico cristallizzato e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoprano 180 cm.^{3} di alcool. Il miscuglio, senza separare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere sei ore. Si filtra e dal liquido filtrato, mantenuto a 0° per alcune ore in ghiacciaia, si separa una sostanza bianchissima cristallina, solubile negli alcali e riprecipitabile cogli acidi diluiti. Cristallizzata sino a punto di fusione costante, dà all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1370 di sost. diedero 9,6 cm.^{3} d. N (23°,756 mm.)

$C_{12}H_{13}ON$ Calc. 7,48. Trovato 7,86.

Questa sostanza fonde a 153° ed è identica alla cinnamilidenacetonossima, già preparata da M. Scholtz (1) che trovò lo stesso punto di fusione.

2. *Azione dell'idrossilamina nel cinnamilidenacetofenone.* — Ad una soluzione alcoolica di gr. 10 di chetone si aggiungono separatamente soluzioni alcooliche di gr. 12 di acetato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoperarono 150 cm.^{3} di alcool. Il miscuglio senza filtrare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere per sei ore. Dal filtrato per raffreddamento si separa una sostanza bianca cristallina che fu ricristallizzata dall'alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,1529 di sost. diedero gr. 0,4058 di CO_2 e gr. 0,0906 di H_2O
gr. 0,1122 di sost. diedero 9,8 cm.^{3} di N (15°,746 mm.)

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ Calc. C: 72,34; H: 6,37; N: 9,92.
Trovato » 72,31; » 6,58; » 10,02.

Risultati che portano ad ammettere che la sostanza in questione e la cinnamilidenacetonidrossilaminossima.

Questa sostanza è abbastanza solubile in alcool e cloroformio, poco solubile in etere e benzolo, insolubile in acqua e solubilissima in acido acetico. È abbastanza solubile in acido cloridrico, ma la soluzione, come pure quella ottenuta sciogliendo a caldo l'idrossilaminossima in potassa, presto si intorbida e lascia separare una resina. È insolubile in ammoniaca. La soluzione in acido acetico glaciale dà per aggiunta di acido nitrico concentrato, una colorazione verde con fluorescenza azzurra. Cristallizza dall'alcool in aghi incolori e fonde a 161°.

I tentativi per prepararne un derivato acetilico, come pure quelli per prepararne un derivato benzoilico, fallirono, perchè la sostanza si resinifica facilmente a contatto dell'anidride acetica o del cloruro di benzoile.

Dalle acque madri della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima si separa per evaporazione spontanea del solvente, assieme a piccole quantità di

(1) B. *28*, 1730.

idrossilaminossima, una sostanza cristallina giallognola che fonde dopo le prime cristallizzazioni a 134° e per successive cristallizzazioni a 135°. Questa sostanza forma aghi lunghi bianchi, solubilissimi in alcool caldo, poco in freddo, insolubile negli acidi e negli alcali acquosi; però, per aggiunta di potassa alla soluzione alcoolica tiepida, si ottiene una soluzione gialla e da cui gli acidi mettono in libertà la sostanza inalterata, che è da considerarsi come l'ossima normale del cinnamilidenacetofenone.

gr. 0,1442 di sost. diedero 7 cm.^{3} di N (15°,768 mm.).

$C_{17}H_{15}ON$. Calc. N 5,62; trovato 5,74.

Questa ossima era stata già preparata da M. Scholtz (1) che dà per punto di fusione 131°. Io l'ho preparata col metodo indicato da questo autore ed ho trovato per punto di fusione 135°, come pure ho osservato che, così preparata l'ossima non si scioglie negli alcali, ma la soluzione alcoolica non si intorbida per aggiunta di un alcali e prende la colorazione gialla caratteristica. È, in altre parole, identica a quella da me ottenuta. Il miscuglio delle due sostanze fonde a 135°.

3. *Riduzione della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.* — Gr. 10 di sostanza si sciolgono in alcool amilico, circa 250 cm^3, in un pallone munito di refrigerante ascendente, ed alla soluzione bollente si aggiunge sodio in pezzettini, finchè se ne scioglie. La soluzione, che da principio si colora in rosso scuro, a poco a poco diventa giallo-chiara. Finita la reazione, si aggiunge acido acetico fino a reazione acida e si distilla la maggior parte dell'alcool amilico con vapor d'acqua. Il liquido rimasto si estrae con etere per liberarlo da un po' di resina formatasi e dalle ultime traccie di alcool amilico, e si alcalinizza quindi con ammoniaca. Si separa così una base oleosa che vien estratta con etere. Lo soluzione eterea seccata con ossido di bario lascia indietro dopo evaporazione completa dell'etere un olio denso incolore cui è mescolata un po' di piridina contenuta nell'alcool amilico. Se ne prepara perciò il benzoil derivato senz'altro aggiungendo la quantità calcolata di cloruro di benzoile alla base sospesa in potassa al 10 %. Si agita fortemente ed a lungo, indi si estrae con etere il miscuglio che deve avere reazione alcalina. La soluzione eterea, lavata prima con acido cloridrico diluito, poi con carbonato sodico, seccata su cloruro di calcio, dà per evaporazione completa del solvente un olio bruno denso che solidifica stemperandolo in un mortaio con pochissimo alcool. Il benzoil derivato fu cristallizzato da poco alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si hanno dei numeri che concordano con un derivato monobenzoilico,

(1) Loc. cit.

gr. 0,1542 di sost. diedero gr. 0,4548 di CO_2 e gr. 0,1010 di H_2O

$C_{17}H_{19}N^2.CO.C_6H_5$ Calc. C: 80,89; H: 6,74
Trovato » 80,43: » 7,27.

Questo derivato monobenzoilico cristallizza in aghi minutissimi molto solubili in tutti i solventi organici, e fondenti a 226°.

Queste ricerche, in cui per la prima volta fu dimostrata la differente influenza del fenile e del metile sulle proprietà additive del legame etilenico, rispetto all'idrossilamina, verrranno continuate ed estese ad altri chetoni dello stesso tipo.

Chimica. — *Sulla esistenza di prodotti d'addizione tra nitroderivati aromatici e sali alogenati del mercurio* (1). Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Qualche tempo addietro (2), occupandomi dei sali doppî che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio, ebbi occasione di manifestare l'idea che, data la somiglianza di struttura tra nitroderivati e jodilderivati, era da supporsi che anche quelli fossero in grado di formare sali doppî dello stesso tipo. Anzi, ricerche sperimentali già fatte fin d'allora in questo senso, avevano assodato che taluni nitroderivati (come nel caso del p-nitrotoluolo) sono capaci di dare col cloruro mercurico sali abbastanza stabili, tanto che si possono isolare ed analizzare. Però il relativo sale col bromuro non potè allora essere preparato.

Il sale avuto col p-nitrotoluolo e sublimato non doveva ritenersi come caso eccezionale dovuto ad una pura casualità, ma bensì doveva considerarsi come indizio, che anche i nitroderivati hanno la proprietà di formare detti sali doppî. Tale proprietà doveva essere molto meno accentuata che non per i derivati jodilici, i sali col bromuro mercurico poi dovevano essere meno stabili dei relativi col cloruro.

Per dimostrare l'esistenza di questi sali occorreva quindi, come già fin d'allora facevo notare, ricorrere ad esperienze di altro genere. Difatti le ricerche sperimentali atte a risolvere la questione potevano essere dirette essenzialmente in due sensi.

In un primo senso potevasi vedere se i due costituenti il sale doppio sciolti in un terzo solvente, opportunamente scelto, vi producessero un abbassamento del punto di congelamento minore della somma degli abbassamenti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

(2) Rend. Acc. Lincei, *24*, II, 199 (1905) e Gazz. Ch. It., *36*, I (1906).

che il nitroderivato e il sale alogenato del mercurio produrrebbero se venissero sciolti separatamente. Qualora ciò si verificasse, è chiaro che tale fenomeno era dovuto al fatto che parte delle molecole del nitroderivato si univano, anche allo stato sciolto, al sale mercurico. Queste ricerche avevano ancora il vantaggio di dare una misura della relativa stabilità di tali prodotti di addizione.

In un secondo senso poi dovevasi compiere lo studio del diagramma completo della curva di fusione del miscuglio a composizione variabile in modo continuo dei due componenti, giacchè tale metodo è l'unico ed indiscutibile per decidere della esistenza di uno o più composti fra due sostanze.

E l'una e l'altra via fu seguita. La prima non ha permesso di trarre conclusioni di sorta riguardo all'esistenza di prodotti d'addizione, poichè gli abbassamenti ottenuti furono normali (almeno operando in soluzione diluita); ma siccome tali composti poterono essere dimostrati collo studio della curva di saturazione, così le determinazioni crioscopiche servirono a confermare vieppiù quanto risultò poi, cioè che detti composti sono pochissimo stabili, tanto che già in solventi associanti sono completamente scissi nei componenti. Tralascio quindi di riportare le determinazioni fatte riguardo al comportamento crioscopico di questi sali sciolti in uretano etilico; i risultati saranno riportati per esteso in altro luogo. Lo studio della curva di saturazione poi accertò la formazione di sali doppî tra sublimato e quasi tutti i nitroderivati sperimentati, e l'esistenza di sali col bromuro mercurico solo in quei casi in cui il relativo sale col cloruro mostra una certa stabilità.

Studio dell'andamento delle curve di saturazione.

Questo metodo, oltre essere quello che infallantemente può decidere della esistenza di composti fra due sostanze, può ancora risolvere la questione riguardante il numero e la composizione eventuale dei composti che si formano. L'esistenza di uno o più composti, come si sa, è dimostrata da uno o più massimi che la curva descrive, e la composizione è data dalla relativa composizione del miscuglio binario che gela (curva di congelamento) alla temperatura corrispondente al massimo della curva.

Lo studio venne fatto nel solito modo, cioè in una provetta Beckmann per crioscopia determinavo il punto di congelamento del solvente puro (nitroderivato), poi aggiungevo quantità sempre crescenti di sale mercurico e determinavo per ogni concentrazione la temperatura di solidificazione mediante termometro Beckmann diviso in centesimi o in decimi di grado secondo l'opportunità. In tutte queste determinazioni si nota che i sali alogenati del mercurio sono poco solubili nei nitroderivati aromatici, e che essi si sciolgono abbastanza facilmente scaldando la miscela oltre al punto di fusione del solvente. A concentrazioni piccole la miscela solidifica subito in massa solida presen-

tando il fenomeno del sopraraffreddamento: questi punti appartengono al ramo di curva su cui si separa come fase solida il nitroderivato. Crescendo nella concentrazione si osserva, durante il raffreddamento lento della massa, la comparsa di cristallini aghiformi leggeri; raramente la separazione di questi cristalli avviene con uno svolgimento di calore sufficiente da far risalire la colonna termometrica o anche solamente da arrestarla. Questi cristalli costituiscono il composto d'addizione, come si vedrà in seguito, e il tratto di curva spettante alla loro separazione come fase solida fu determinato per comparsa dei cristalli medesimi. Continuando ad aumentare la quantità di sale mercurico, si separa nel raffreddamento una polvere cristallina pesante (eccesso di sale mercurico): per ulteriore raffreddamento questa polvere va aumentando mentre la parte sovrastante della miscela si mantiene liquida, finchè si arriva ad una temperatura abbastastanza bassa a cui incominciano a comparire anche i cristalli esili del composto d'addizione. Abbassando ancora la temperatura, detti cristalli aumentano in numero, fino a che si giunge ad un punto in cui la massa solidifica completamente ed il termometro segna nettamente questa temperatura, che è quella corrispondente al punto eutettico tra solvente e composto d'addizione.

Tutte le curve ottenute per le sostanze ora studiate appartengono ad un solo tipo, a quello di due corpi capaci di dare un prodotto d'addizione instabile.

1. *Nitrobenzolo e cloruro mercurico.* — Il nitrobenzolo proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum (1), venne distillato ripetutamente fino che si ottenne un prodotto bollente esattamente a 208°,5. Solidificava a + 5,67°. Il sublimato venne cristallizzato parecchie volte dall'acqua.

Come si vede dalla tavola I, in cui sono raggruppati i dati relativi a questo sistema, è possibile determinare alcuni punti spettanti al ramo di curva su cui è fase solida il nitrobenzolo (concentraz. 1-2). Alle concentrazioni 3-4-5 si separano cristallini esili del composto di addizione: oltre la concentrazione 5 si separa il cloruro mercurico. I fenomeni di equilibrio che avvengono in questo sistema risultano evidenti confrontando la fig. I costruita sui dati della tavola I (2).

2. *p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il p-nitrotoluolo purificato dall'alcool acquoso solidificava a 51-54°. La tavola II si riferisce a questo sistema; in essa sono riportate solo le concentrazioni principali. Su questi dati è costruito il diagramma della fig. II. Da questo si vede che i due com-

(1) Tutti i prodotti adoperati provenivano da questa fabbrica e vennero convenientemente purificati.

(2) Tutte le figure qui riportate sono costruite in modo che sulle ordinate furono riportate le temperature, sulle ascisse le concentrazioni in grammi di sale mercurico per 100 gr. di nitroderivato. La curva poi è limitata al tratto che interessa il composto da studiarsi.

ponenti formano bensì un composto, ma che però tale composto non può essere scaldato fino al suo vero punto di fusione, poichè già a temperatura bassa esso si scompone. Il punto eutettico fra solvente e sale doppio è tra

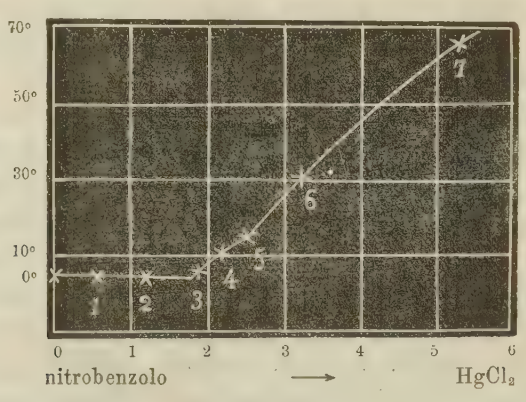


Fig. 1.

le concentrazioni 1-2, quello di scomposizione del composto, è prossimo alla concentrazione 5 ed alla temperatura di 108°. Il composto, si presenta in begli

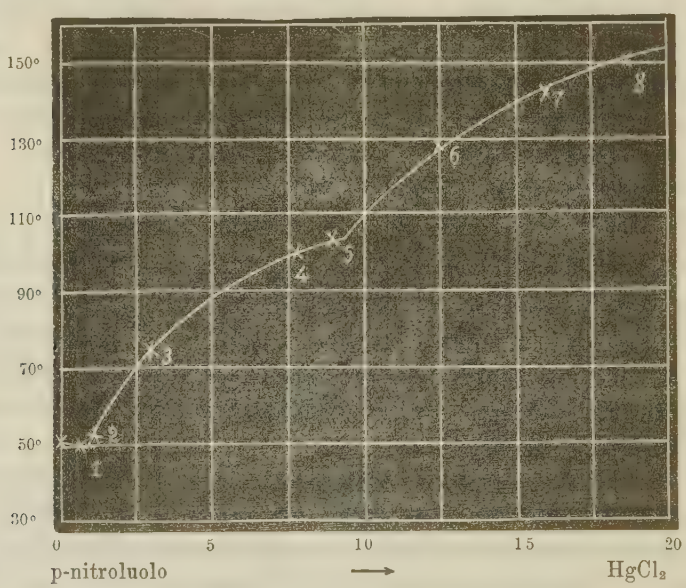


Fig. 2.

aghetti sottili, leggermente gialli. Oltre la temperatura di 108° si separa una polvere bianca cristallina: che essa sia cloruro mercurico venne stabilito asportando convenientemente questi cristalli dal rimanente liquido e dosando il mercurio allo stato di solfuro (% $HgCl_2$ trovato = 98,72. La differenza

da 100 è dovuta oltre che agli errori d'analisi ad acqua madre rimasta aderente ai cristalli).

L'esame della curva che esprime l'equilibrio fisico in questo sistema binario non permette di stabilire la composizione del sale doppio, che si forma in queste condizioni d'esperienza. Il metodo di van Bijlert per analizzare le fasi solide che si separano, non potè seguirsi causa la difficoltà di trovare una terza sostanza atta a far da indice pell'acqua madre. La prova fatta con fenolo dimostrò che la presenza di cloruro mercurico nella miscela disturbava la titolazione del fenolo togliendo ogni garanzia alla determinazione.

La composizione quantitativa di questi prodotti di addizione risulterà poi da ulteriori esperienze su miscele ternarie, che pubblicherò più avanti.

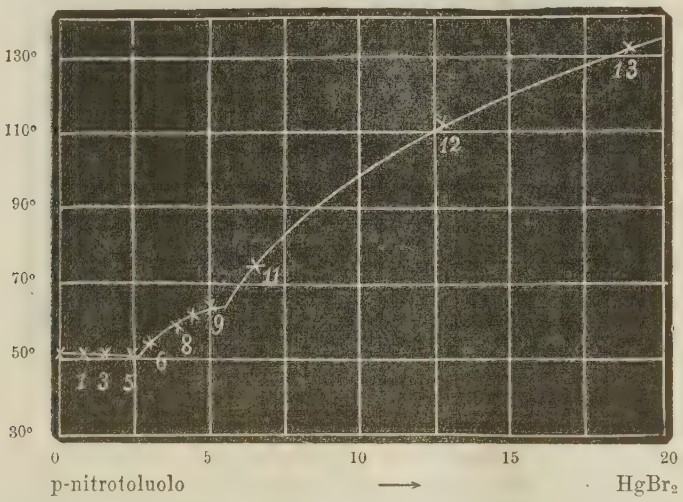


Fig. 3.

3. *p-Nitrotoluolo e bromuro mercurico.* Lo studio di questo sistema binario ha dimostrato che il p-nitrotoluolo è l'unico tra i nitroderivati esaminati che sia capace di dare un prodotto d'addizione col bromuro. Questo si comprende quando si pensi che il relativo sale col sublimato mostra fra tutti questi composti d'addizione la maggiore stabilità.

La tavola III raccoglie i dati di questo sistema e la fig. III ne dà il relativo diagramma. Anche il composto si presenta in aghetti sottili, leggermente gialli. Oltre la concentrazione 9 il bromuro si separa sotto forma di polvere cristallina (1).

4. *m-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il m-nitrotoluolo sta fra i nitroderivati che non dànno sale doppio col sublimato, o per lo meno tale

(1) D'ora in avanti per brevità mi limito a riportare i diagrammi di quei soli sistemi in cui si forma composto. Le tavole coi relativi risultati sperimentali verranno pubblicate per esteso nella Gazzetta Chimica.

composto non si potè mettere in evidenza con sicurezza. Lo studio della curva non si fa bene, perchè nel tratto che potrebbe corrispondere al composto il liquido intorbida prima di gelare e non si possono fare letture attendibili.

5. *o-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — L'o-nitrotoluolo purificato per distillazione bolliva a 218°, solidificava a — 4,1° (i trattati indicano come p. f. — 10,5°). Questo solvente prima di gelare presenta il fenomeno di sopraraffreddamento notevole.

Fra le due sostanze si forma un composto d'addizione che ha un campo d'esistenza minimo, tanto che poterono farsi due sole concentrazioni corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il composto.

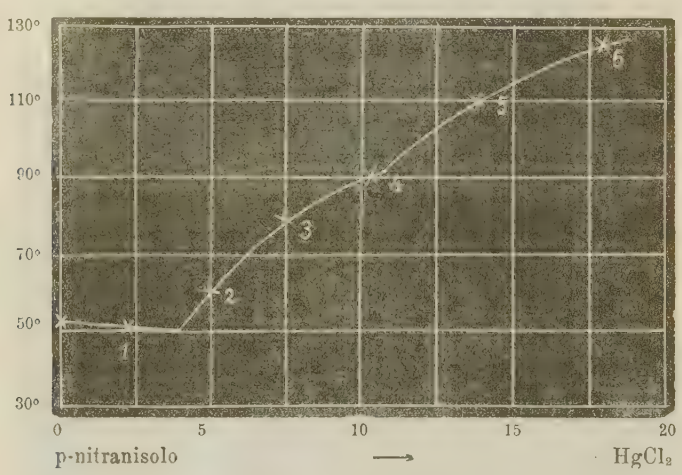


Fig. 4.

6. *p-Nitranisolo e cloruro mercurico.* — Il p-nitranisolo solidificava dopo purificazione dall'alcool a 51, 81°. In esso il sublimato è abbastanza solubile (circa 4 %). Il sale doppio (fig. IV) non è più stabile a circa 90° in presenza di un eccesso di sublimato; alla temperatura di 51° e alla concentrazione 4,1 %, come si ricava per interpolazione grafica, esiste il punto eutettico tra nitranisolo e composto.

7. *α-Nitronaftalina e cloruro mercurico.* — L'α-nitronaftalina solidificava a 58°. Fra le due sostanze si forma composto d'addizione, il punto eutettico tra nitroderivato e sale doppio esiste alla concentrazione di circa 2,1 % e alla temperatura di 57,3°. Il sale doppio si presenta sotto forma di sottilissimi fili quasi bianchi che invadendo il liquido comunicano alla massa l'aspetto di bambagia. Si scompongono a 82,4° circa. Essi costituiscono la fase solida nel tratto di curva compreso tra le concentrazioni 2-7 (fig. V).

Noto ancora come alcune prove fatte con p-nitrofenetolo e con m-dinitrobenzolo hanno dati risultati negativi. Le ricerche eseguite con quasi tutti i nitroderivati di cui sopra e joduro mercurico, dimostrarono che nessuno forma

prodotto d'addizione col joduro. I dati relativi a queste esperienze furono già pubblicati (1).

Da quanto precede si può concludere:

1) che è proprietà quasi generale dei nitroderivati aromatici il formare sali doppî col cloruro mercurico, e per questo si comportano in modo analogo ai jodilderivati coi quali hanno somiglianza di struttura;

2) che a differenza dei sali coi derivati jodilici essi sono assai poco stabili, tanto che nessuno ha un punto di fusione proprio;

3) che la proprietà di dare sali doppî col bromuro mercurico non è

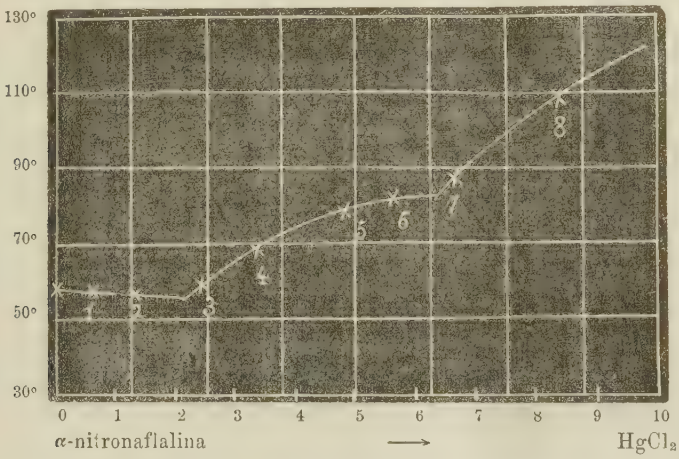


Fig. 5.

affatto generale pei nitroderivati aromatici, solo si manifesta con quei corpi che danno col sublimato un sale doppio relativamente stabile;

4) che i nitro- come i jodilderivati non formano sali col joduro mercurico.

Per ultimo ringrazio pubblicamente il laureando in chimica sig. Ugo Ascoli, per il valido e continuo contributo da lui portatomi nel presente lavoro.

Tavola I

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	nitrobenzolo	$HgCl_2$		
	5.0	—	—	5.67°
1	—	0.0826	0 550	5 50
2	—	0.1832	1 221	5.33
3	—	0.2865	1.910	6.08
4	—	0.3284	2.190	11.5
5	—	0.3752	2.501	14.4
6	—	0.4809	3.206	31.2
7	—	0.7947	5.298	66.2

(1) Rend, Acc. Lincei, *15*, II, 192 (1906).

Tavola II

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	$HgCl_2$		
	24.63	—	—	51.34°
1	—	0.1378	0.56	51.19
2	—	0.2782	1.13	52.9
3	7.21	0.2152	2 98	74.3
4	21.63	1.9140	7.77	101.3
5	—	2 2014	8 95	104.1
6	7.13	0.9008	12 64	128.4
7	12.64	2 0196	15.98	141.1
8	7.13	1.3314	18.67	152.4

Tavola III

Numero d'ordine	Qnantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	$HgBr_2$		
	15 90	—	—	51.54°
1	—	0.1253	0.79	51.36
3	—	0 2317	1.46	51.24
5	—	0.4028	2.53	51.05
6	—	0.4631	2 91	52.42
8	—	0.6181	3.89	58.47
9	—	0.7253	4.56	61.77
11	—	1.0476	6 58	74.77
12	—	2.0373	12 81	112.2
13	—	3.0260	19.03	133.0
14	—	5.4995	31.59	158.5

Chimica. — *Sui sali di Roussin* (1). Nota di I. Bellucci e C. Cecchetti, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In una Nota precedente (2) sullo stesso argomento, uno di noi ha reso noto che i sali di Roussin, con la quale indicazione si designano dal nome del loro scopritore una serie di ferronitrosolfuri, appartengono tutti alla formula generale $Fe^4(NO)^7S^3R'$, aq., dove con R' indicasi una base alcalina. Avendo in tal modo limitato il campo per lo studio successivo di questi sali ed eliminate alcune interpretazioni erronee, era nettamente indicato il materiale per le ricerche future sulla costituzione di tali composti.

Se la formola $Fe^4(NO)^7S^3R'$, aq., generalmente accettata, è quella che allo stato attuale delle conoscenze corrisponde meglio di ogni altra alla composizione centesimale dei sali di Roussin, va subito notato che intorno alla costituzione di tali composti poco o nulla si sa ancora.

Fra le molte questioni ancora insolute non si conosce infatti il grado di ossidazione dei quattro atomi di ferro; si sa soltanto che almeno uno di essi deve essere allo stato trivalente, poichè gli idrati alcalini precipitano a caldo soltanto uno dei quattro atomi di ferro, allo stato di sesquiossido idrato. Riguardo poi all'esistenza dei sette gruppi NO, non si sa nulla sulla vera funzione di essi nell'interno del radicale complesso $[Fe^4(NO)^7S^3]'$, questione certo molto ardua a chiarirsi se si pensa che la sua risoluzione, intimamente connessa con la conoscenza del grado di ossidazione degli atomi di ferro, soltanto per i nitroprussiati $[FeCy^5(NO)]R^2$, nei quali trovasi un solo gruppo NO ed un solo atomo di ferro, ha dato motivo a molte controversie e ad una lunga serie di laboriose ricerche.

Come è stato detto nella prima Nota (loc. cit.), noi abbiamo intrapreso delle ricerche tendenti a chiarire per quanto ci sarà possibile la costituzione dei sali di Roussin. La risoluzione completa del problema si presenta certo molto ardua di fronte allo sperimentatore, anche perchè molte cause sorgono a rendere malagevole tale studio. La preparazione infatti del materiale di partenza, vale a dire di uno dei sali di Roussin (di sodio o di potassio), offre uno scarso rendimento e va effettuata volta per volta, perchè il prodotto dopo poco tempo si decompone con molta facilità svolgendo vapori nitrosi. Questa debole stabilità caratterizza inoltre anche la maggior parte dei derivati di questi sali e va spesso congiunta a gravi difficoltà analitiche.

Fino ad oggi soltanto due sono le reazioni effettuate sopra i sali di Roussin le quali attirino l'attenzione per i risultati sicuri e concreti ai quali sono giunte.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci e Venditori, Gazz. Chim. Ital., *35* (2), 518, 1905.

La prima reazione si basa sull'azione a caldo degli idrati alcalini. Con questa reazione, scoperta già dallo stesso Roussin, si sa finora che da ogni molecola di nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3R'$ si separa un atomo di ferro allo stato di sesquiossido idrato, mentre si svolgono contemporaneamente dei prodotti gassosi (N^2O?) e dal filtrato cristallizza una nuova serie di nitrosolfuri di costituzione apparentemente più semplice ed alla quale spetta la formola generale $Fe(NO)^2SR'$. Questi nuovi nitrosolfuri, appena liberati dall'ambiente alcalino in cui si sono prodotti, sono ancora meno stabili degli originari e principalmente caratterizzati dalla grande tendenza a ritrasformarsi rapidamente in questi ultimi. Il meccanismo di tale passaggio reciproco non è affatto chiarito e su questa reazione molto interessante dei sali di Roussin occorrono certamente nuove speciali ricerche. Pawel che ha compiuto una serie di notevoli lavori nel campo di questi nitrosolfuri, ha proposto di chiamare i sali originarî di Roussin $Fe^4(NO)^7S^3R'$ col nome di « nitrosolfuri della 1ª serie » ed i prodotti che si originano da questi per azione degli idrati alcalini, cioè $Fe(NO)^2SR'$, col nome di « nitrosolfuri della 2ª serie », denominazioni che sono state poi mantenute e che all'occorrenza adotteremo anche noi. L'indicazione di sali di Roussin per non creare confusioni va però riferita ai soli nitrosolfuri originarî, poichè quelli della seconda serie non appaiono che come prodotto di una delle svariate demolizioni cui possono andare incontro i primi. I tipi di ferro-nitrosolfuri finora noti sono quindi soltanto i due indicati e cioè:

$Fe^4(NO)^7S^3R'$ (1ª serie)
$Fe(NO)^2SR'$ (2ª serie)

dal che appare che lo studio della loro costituzione piuttostochè sui primi dovrebbe affrontarsi sui secondi di composizione più semplice, qualora non si riflettesse oltre che alla minore stabilità di questi, alla loro grande tendenza a ripassare di nuovo nei nitrosolfuri originarî, tanto che in molte reazioni si ottengono direttamente da essi derivati proprî dei nitrosolfuri della prima serie.

L'altra reazione che presenta parimenti molto interesse è stata effettuata sui sali di Roussin da Hofmann e Wiede (1), i quali hanno fatto agire la fenilidrazina pura sul sale di potassio $Fe^4(NO)^7S^3K, H^2O$. Siccome la reazione procedeva troppo vivace tra la fenilidrazina ed il nitrosolfuro secco, allo stato solido, essi l'hanno moderata aggiungendo a bassa temperatura la fenilidrazina (7 mol.) alla soluzione acquosa od anche alcoolica dello stesso nitrosolfuro (1 mol.). In tal modo la molecola $Fe^4(NO)^7S^3K$ si decompone svolgendo azoto e separando ossido ferrico, e si giunge in definitiva alla formazione del composto $Fe(NO)^2S.C^6H^5$, vale a dire all'etere fenilico dei nitro-

(1) Zeitschr. f. Anorg. Chem., *11*, 288 (1896).

solfuri della seconda serie (1). La molecola del sale di Roussin di fronte alla fenilidrazina si demolisce adunque profondamente dando luogo ad un altro tipo di sale. Siccome Hofmann e Wiede hanno parimenti ottenuto lo stesso etere fenilico facendo reagire in eguali condizioni sull'identico nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3K$ il nitrato di diazobenzolo invece della fenilidrazina, essi opinano che questa in tale reazione si trasformi in prima fase in diazobenzolo, a spese dei numerosi gruppi NO, ed infine con demolizione della molecola (svolgimento di azoto e separazione di ossido ferrico) vada a costituire l'etere fenilico $Fe(NO)^2S.C^6H^5$.

L'azione degli idrati alcalini e della fenilidrazina portano adunque ad una profonda modificazione dei sali di Roussin ed in entrambi i casi si passa ad un altro tipo di nitrosolfuri. Per quello che riguarda l'azione della fenilidrazina poteva ben supporsi che la sua azione si limitasse ai gruppi NO ed a qualche azione riducente verso gli atomi di ferro, a somiglianza di quello che la fenilidrazina stessa fa sopra un'altra categoria di sali ferrici nitrosati, vale a dire sopra i nitroprussiati, nel quale caso si effettua come è noto (2) la reazione:

$$\left[\begin{matrix} & Cy^5 \\ Fe''' & \\ & NO \end{matrix}\right] Na^2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} & Cy^5 \\ Fe'' & \\ & H^2O \end{matrix}\right] Na^3$$

Nel caso del nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3K$ la fenilidrazina opera invece più profondamente. Ciò giustamente farebbe pensare alla debole resistenza offerta dall'edificio salino dei nitrosolfuri $Fe^4(NO)^7S^3R'$, anche perchè non è stato possibile finora di preparare qualche etere di tali nitrosolfuri, mentre se ne conoscono per i nitrosolfuri della seconda serie, tra i quali il fenilico sopra accennato.

Noi abbiamo voluto sperimentare sopra la molecola dei sali di Roussin l'azione di altri reattivi suscettibili come la fenilidrazina di reagire con i gruppi NO e di esplicare in pari tempo delle azioni riducenti; e ciò con la speranza di poter mantenere inalterato il tipo dei nitrosolfuri, a differenza di quello che abbiamo visto succedere colla fenilidrazina. È appunto nella presente Nota che riassumiamo i risultati di queste nostre ricerche.

Come materiale di esperienza abbiamo impiegato il nitrosolfuro di sodio $Fe^4(NO)^7S^3Na, 2H^2O$, piuttostochè quello di potassio, poichè il primo si presta molto meglio del secondo data la sua maggiore solubilità nell'acqua. Prima di ogni altro abbiamo sperimentato l'azione dell'idrazina, allo stato

(1) Realmente le formule dei nitrosolfuri della seconda serie anderebbero scritte con formola doppia, poichè Hofmann e Wiede (loc. cit.), con determinazioni crioscopiche in benzolo, hanno provato che i relativi eteri, etilico e fenilico, posseggono un peso molecolare doppio.

(2) Hofmann, Zeit. f. Anorg. Chem., *12*, 146, 1896.

di cloridrato, in soluzione debolmente alcalina (1). Ad una soluzione acquosa concentrata del nitrosolfuro sodico, riscaldata fra 50°-60°, si aggiungeva una soluzione anch'essa leggermente riscaldata di cloridrato di idrazina, resa debolmente alcalina con idrato sodico. La quantità d'idrazina impiegata era in notevole eccesso rispetto a quella del nitrosolfuro. Agitando vivamente la miscela dei liquidi e riscaldando ancora per qualche tempo verso i 60° non tardano a comparire in seno al liquido dei magnifici cristallini neri lucenti, i quali ben presto vanno a formare uno strato al fondo del recipiente, mentre il liquido soprastante perde in gran parte il suo intenso colore. Durante la reazione non si avvertiva sviluppo di gas ed il liquido al termine di essa presentava ancora reazione alcalina.

Raccolto questo precipitato, si lavò con acqua nella quale è discretamente solubile, si seccò bene tra carta e poi su cloruro di calcio. Alle prove qualitative mostrò contenere ferro, solfo, ossidi di azoto, ma non più sodio; bollito con idrato sodico non svolgeva tracce di ammoniaca, mentre lasciava precipitare dell'ossido ferrico rosso. Quest'ultimo fatto, come pure la grande solubilità del composto nell'etere etilico, facevano presupporre che si trattasse di un nitro-solfuro del tipo di quelli della prima serie. All'analisi quantitativa questo nuovo prodotto dette i seguenti rapporti atomici:

$$4Fe \; ; \; 3S \; ; \; 9N$$

mentre per il nitrosolfuro sodico da cui si era partiti si ha:

$$4Fe \; ; \; 3S \; ; \; 7N \; ; \; Na$$

La scomparsa del sodio era accompagnata adunque dall'aumento di due atomi di azoto.

L'interpretazione più semplice di tale fatto, piuttostochè pensare a qualche altra reazione, era di supporre che la molecola dell'idrazina avesse sostituito l'atomo del sodio, vale a dire che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina. Le percentuali analitiche corrispondevano infatti esattamente alla formola di un nitrosolfuro di idrazina:

$$[Fe^4(NO)^7S^3H]N^2H^4$$

Per decidere se effettivamente si fosse in presenza di un nitrosolfuro di idrazina (della prima serie), si trattò la soluzione di esso con un sale talloso, nel quale caso si sarebbe dovuto originare il nitrosolfuro di tallio, uno dei più caratteristici della prima serie perchè quasi insolubile in acqua. Si ebbe infatti in tal modo un precipitato il quale convenientemente raccolto dette all'analisi risultati concordanti con la formola $[Fe^4(NO)^7S^3]Tl'$.

(1) L'alcali presente non deve essere preponderante, altrimenti si effettua la reazione per cui si passa ai nitrosolfuri della seconda serie.

Così parimenti trattando la soluzione del nitrosolfuro d'idrazina con eccesso di cloruri di rubidio, cesio e potassio, si ebbero precipitati i rispettivi nitrosolfuri, tutti della formola anidra $Fe^4(NO)^7S^3R'$ (1). Non v'era più dubbio che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina e che tali reazioni di spostamento della base fossero dovute a semplici azioni di massa dipendenti dalla concentrazione dei rispettivi reagenti.

Eguale comportamento di fronte al nitrosolfuro sodico si ebbe con l'idrossilammina, con la quale si sperimentò nelle stesse precise condizioni che con l'idrazina, giungendo al nitrosolfuro di idrossilammina:

$$[Fe^4(NO)^7S^3H]NH^3O$$

È a notarsi soltanto che in questo caso, dopo effettuata la miscela delle due soluzioni, si richiede un riscaldamento maggiore, spinto anche su bagno-maria bollente, e tale da raggiungere la concentrazione necessaria per la cristallizzazione del prodotto.

Visto che l'idrazina e l'idrossilammina non erano in grado di reagire col radicale acido $[Fe^4(NO)^7S^3]'$, limitandosi solo a salificarlo, si pensò di effettuare più convenientemente le reazioni sopra indicate tra il sale sodico $Fe^4(NO)^7S^3Na$ ed i cloridrati di idrazina e di idrossilammina, senza l'aggiunta dell'idrato sodico. Infatti la reazione riesce più agevole in tal caso, specialmente riguardo ai lavaggi del prodotto, e si ha un modo molto facile di preparare i due nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina, seguendo le norme sopra accennate. La reazione stessa effettuata in soluzione alcoolica dà modo di separare e raccogliere il cloruro sodico, prodotto secondario della reazione.

L'idrazina e l'idrossilammina agiscono dunque ugualmente sui sali di Roussin, tanto in ambiente acido che alcalino.

Ci parve interessante di vedere se anche il cloridrato di fenilidrazina si comportasse egualmente ai due cloridrati di idrazina e di idrossilammina. Si unirono nel modo indicato la soluzione del nitrosolfuro sodico con quella del cloridrato di fenilidrazina in eccesso; agitando si notò subito la comparsa di una sostanza nera oleosa, la quale col raffreddamento e con l'agitazione non tardò a rapprendersi in minuti cristallini neri lucenti. Questo prodotto oleoso già a priori non poteva scambiarsi con l'etere fenilico della seconda serie $Fe(NO)^2S.C^6H^5$ ottenuto da Hofmann e Wiede (loc. cit.) per azione della sola fenilidrazina. Questo etere infatti fonde a 179°. Le rea-

(1) Degno di nota si è che i nitrosolfuri alcalini che si formano per doppio scambio dal nitrosolfuro di idrazina, di per sè stesso anidro, si presentano anch'essi tutti allo stato anidro, senza molecole di acqua di cristallizzazione, che invece generalmente posseggono se preparati per altra via. Con ciò resta esclusa in modo definitivo qualsiasi lontana probabilità che delle molecole di acqua potessero in qualche modo entrare nella costituzione dei nitrosolfuri della prima serie.

zioni e l'analisi eseguite sul nostro composto, hanno dimostrato che esso è un nitrosolfuro di fenilidrazina:

$$[Fe^4(NO)^7 S^3H] C^6 H^5 — NH — NH^2$$

La fenilidrazina si differenzia dunque notevolmente dall'idrazina e dall'idrossilammina a seconda che è usata allo stato di cloridrato o come base libera, nel primo caso limitandosi ad un doppio scambio con la base alcalina, nel secondo caso demolendo profondamente la molecola.

Per provare se questo comportamento dei nitrosolfuri si estendesse anche ad altre basi, abbiamo anzitutto scelto tra queste la semicarbazide, come una base che con qualche probabilità avrebbe potuto reagire con i gruppi nitrosi. Anche in tal caso però, com'era ormai prevedibile, non abbiamo avuto che la formazione del nitrosolfuro di semicarbazide:

$$[Fe^4(NO)^7 S^3 H] NH^2 — NH — CO — NH^2$$

Le reazioni da noi compiute dimostrano che se da un lato il complesso dei nitrosolfuri cede di fronte all'azione della fenilidrazina, esso si mostra completamente resistente di fronte ad altri energici reattivi quali l'idrazina e l'idrossilammina.

Appare del resto strano questo contrasto fra il comportamento della fenilidrazina che alla temperatura di 0°, come hanno provato Hofmann e Wiede (loc. cit.), demolisce così profondamente la molecola dei sali di Roussin, ed il comportamento dell'idrazina e dell'idrossilammina che anche con riscaldamento non alterano affatto la costituzione del sale.

Se le reazioni da noi effettuate non hanno portato a quei fenomeni di moderata riduzione, quali si potevano supporre, esse mettono tuttavia in chiara luce il forte carattere complesso di tali nitrosolfuri, in cui vediamo ad esempio una molecola di idrazina salificata in ambiente alcalino da un radicale acido in cui trovansi sette gruppi NO e degli atomi di ferro dei quali certamente qualcuno trovasi allo stato ferrico.

I nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti, di bellissimo aspetto cristallino, nero lucente, presentano anche una notevole stabilità; possono essere ricristallizzati dall'acqua e, conservati tra carta al riparo della luce, si mantengono inalterati per un tempo anche molto lungo.

Le reazioni stesse dimostrano poi che se a Pawel [1] non è riuscito agendo con joduro di etile sul nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7 S^3 K$ di sostituire con il radicale alchilico la base alcalina, questa è ben suscettibile di essere sostituita da basi di tipo ammoniacale.

Noi abbiamo provato che le reazioni compiute con l'idrazina ecc. possono estendersi anche ad altre svariatissime basi di tipo ammoniacale. Di

[1] Berichte, *15*, 2610, (1882).

questi nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti riferiremo in altra prossima Nota, tenendo presenti solo quelli che ci appaiono interessanti per certi riguardi. Alcuni di essi infatti opportunamente scelti, possono con la loro solubilità in benzolo offrire il modo più sicuro di risolvere il problema della vera grandezza molecolare di tali sali, i quali, per quanto oggi se ne conosce, si presentano tutti insolubili in detto solvente.

Riportiamo qui sotto i risultati analitici e le indicazioni più interessanti circa i quattro nitrosolfuri da noi ottenuti. Le analisi furono eseguite con i metodi già adottati per i nitrosolfuri a base alcalina ed indicati nella nostra prima Nota. Per quello che riguarda la determinazione dell'azoto è a notarsi che i nitrosolfuri di idrazina e di semicarbazide resistono all'influenza dell'anidride carbonica con cui si scaccia l'aria dalla canna durante la determinazione; mentre quelli di fenilidrazina e di idrossilammina richiedono che le determinazioni siano effettuate nel vuoto della pompa, giacchè questi due ultimi sali vengono scissi dall'anidride carbonica.

Nitrosolfuro di idrazina.

Ricristallizzato dall'acqua a 60°-70°. Solubile debolmente in acqua; molto solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]N^2H^4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.64	39.45	39.53	—	—	39.79
S	—	17.54	17.41	—	—	17.10
N	—	—	—	22.55	22.48	22.44

Nitrosolfuro di idrossilammina.

Molto solubile in acqua, alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Bollito con alcali svolge ammoniaca. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]NH^3O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.55	39.68	39.30	—	—	39.71
S	—	17.13	17.48	—	—	17.05
N	—	—	—	20.17	19.98	19.91

Nitrosolfuro di fenilidrazina.

Il prodotto greggio cristallino fu purificato trattandolo con acqua calda, nella quale fonde nuovamente, ed agitando vivamente fino a provocare col

raffreddamento la formazione di minuti cristallini. Fonde sotto l'acqua calda nella quale si scioglie debolmente. Scaldato all'aria fonde e si decompone. Solubile in alcool ed etere; insolubile in cloroformio; debolmente solubile in benzolo. Seccato per qualche ora su acido solforico nel vuoto.

	Trovato			Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]NH^2\text{-}NH\text{-}C^6H^5$
	I.	II.	III.	
Fe	35.12	34.89	—	35.05
S	15.39	—	—	15.05
N	—	—	19.55	19.76

Nitrosolfuro di semicarbazide.

Solubile in acqua quanto il sale di idrazina; solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio.

	Trovato				Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$
	I.	II.	III.	IV.	
Fe	36.51	36.70	—	—	36.96
S	16.07	—	—	—	15.87
N	—	—	23.25	22.97	23.17

Fisiologia. — *La reazione del sangue nell'aria rarefatta determinata coi metodi titolimetrici ed elettrometrici* (1). Nota del dott. Alberto Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

I.

Il prof. G. Galeotti (2), nella quarta spedizione sul Monte Rosa diretta dal prof. A. Mosso, ha fatto delle esperienze comparative sull'alcalinità del sangue di vari animali durante il loro soggiorno a Torino e nella Capanna Regina Margherita. In tali ricerche il prof. Galeotti, impiegando il metodo titolimetrico di Zuntz Loewy, trovò che in tutti gli animali si verificava una considerevole diminuzione dell'alcalinità del sangue (dal 36 al 44 %) quando venivano trasportati nella Capanna Regina Margherita (4560 metri).

Nelle esperienze che sto per descrivere mi sono proposto di studiare se anche sotto alla campana pneumatica, come sull'alta montagna, si ha una

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino diretto dal prof. A. Mosso.

(2) G. Galeotti *Le variazioni dell'alcalinità del sangue sulla vetta del Monte Rosa*, R. Accad. Lincei, vol. XII, 2° sem. 1903, pag. 646 e Laborat. internat. scientif. du Mont Rosa. Turin, 1904.

diminuzione nell'alcalinità del sangue e se questa variazione nell'alcalinità rimane la stessa sia determinando la reazione vera, sia la reazione potenziale.

La reazione vera di un liquido, secondo il concetto di Ostwald è espressa dalla concentrazione degli H^+ e OH^- ioni liberi; l'acidità vera e l'alcalinità vera di un liquido è dovuta alla preponderanza degli uni o degli altri.

La reazione potenziale è espressa dalla concentrazione degli H^+ e OH^- ioni dissociati e non dissociati appartenenti al corpo o ai corpi in soluzione nel liquido.

La reazione potenziale del sangue, determinata coi metodi titolimetrici, è sempre decisamente alcalina, essa corrisponde in media ad una soluzione $\frac{n}{10} - \frac{n}{20}$ di idrato sodico (0,20 — 0,40 gr. di Na OH per 100 cc. di sangue).

La reazione vera del sangue, determinata coi metodi elettrometrici, è pressochè neutra: secondo Farkas (1), Höber (2), Tedeschi (3) la concentrazione degli idrossilioni del sangue è uguale a una soluzione $\frac{n}{1000000} - \frac{n}{3000000}$. C. Foà (4) recentemente ha determinato pel sangue e pel siero di diversi animali la concentrazione degli idrogenioni, trovando dei valori che oscillano fra quelli di una soluzione alcalina $\frac{n}{1000000}$ e quelli dell'acqua distillata.

Ho completato poi le mie ricerche, studiando l'azione che la respirazione di un'aria sovrossigenata e contenente un eccesso di anidride carbonica, ha sulla reazione del sangue durante le più forti rarefazioni.

Tecnica. — Il metodo che ho adoperato per misurare la reazione vera del sangue è stato quello delle pile di concentrazione. Questo metodo, puramente fisico, consiste nel determinare la forza elettromotrice che si stabilisce fra un elettrode a gas idrogeno immerso nel liquido in esame, e un elettrode normale a calomelano e nell'applicare la formula di Nernst per le forze elettromotrici delle pile di concentrazione. Il dispositivo che ho usato è quello stesso ideato da C. Foà e che si trova descritto nel suo lavoro sulla reazione dei liquidi dell'organismo (v. loc. cit.).

Il metodo adoperato per studiare la reazione potenziale del sangue è quello di Zuntz e Loewy (5) usato anche da Galeotti; esso consiste nel rac-

(1) Farkas, *Ueber die Concentration der Hydroxylionen in Blutserum.* Pflüger's Arch., XCVIII, 551, 1903.

(2) Höber, *Ueber die Hydroxylionen des Blutes.* Pflüger's Arch., XCIX, 572.

(3) Tedeschi, *La reazione del siero e del sangue umano allo stato normale e patologico studiata con i più moderni metodi d'indagine.* La clinica Medica, 1904, Milano.

(4) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico.* Archivio di Fisiologia, vol. III, 1906, pag. 369.

(5) Loewy, *Untersuchungen zur Alkalescenz des Blutes,* Pfluger's Arch., 1894, Bd. 58, pag. 426.

cogliere una quantità nota di sangue in una soluzione di ossalato d'ammonio $^2/_{00}$ che scioglie i corpuscoli rossi e impedisce la coagulazione; e di eseguire la titolazione con una soluzione $^1/_{25}$ N di acido tartarico, usando come indicatore le cartine al lacmoide.

Tutte le esperienze furono fatte con piccoli cani di 5-6 kg. di peso. Gli animali venivano fissati su un apposito sostegno da contenzione, di forma semicircolare perchè potesse essere contenuto sotto la campana pneumatica, si preparavano ambedue le carotidi al collo e si tracheotomizzavano. Nei monconi centrali delle carotidi venivano fissate due cannule metalliche e nel moncone centrale della trachea una branca di un grosso tubo a T di vetro.

Così preparato il cane, si prendevano da una delle due carotidi un primo campione di sangue; una parte di questo, 7-10 cc., veniva raccolto entro un palloncino a collo lungo e graduato, contenente la soluzione di ossalato d'ammonio; un'altra parte, 10-15 cc., veniva raccolto entro un altro palloncino e immediatamente defibrinato con perline di vetro.

Dopo andavo io stesso col cane sotto la grande campana di ferro che possiede il laboratorio di fisiologia di Torino e, fissato il sostegno del cane contro le pareti della campana, incominciavo la rarefazione.

Alla pressione di 440 mm. circa, regolavo la ventilazione in modo che la pressione rimanesse costante per 15-20 minuti, poi prendevo un secondo campione di sangue nello stesso modo del primo campione preso fuori della campana.

Per arrivare a pressioni minori senza soffrire i disturbi del mal di montagna, lasciavo entrare sotto alla campana una miscela di aria, ossigeno e anidride carbonica che raccoglievo entro un pallone di membrana animale. Respirando direttamente questa miscela, che in media conteneva il 65 % di O_2 e il 15 % di CO_2, la pressione poteva liberamente essere abbassata a 180-190 mm. Affinchè poi il cane continuasse a respirare aria pura, anche durante questa seconda parte dell'esperienza, mettevo la sua trachea in comunicazione con un altro pallone di membrana animale, mantenuto pieno da una corrente d'aria presa direttamente dall'esterno della campana.

Alla pressione di 200 mm. circa, regolavo di nuovo la ventilazione della campana in modo che la pressione restasse costante per 20 minuti, poi prendevo un terzo campione di sangue, nello stesso modo dei precedenti. A questa forte rarefazione il cane presentava sempre fenomeni di malessere, aveva dispnea profonda, con 110-150 atti respiratorî al minuto, talora aveva una respirazione nettamente periodica: i battiti cardiachi erano tanto frequenti che non si contavano. Il campione di sangue preso durante questa forte rarefazione aveva sempre un colore bruno, venoso e coagulava con estrema facilità.

Nelle esperienze in cui volevo studiare l'azione dell'aria sovrossigenata

e dell'anidride carbonica sulla reazione del sangue, dopo aver preso il terzo campione di sangue, mentre che la pressione rimaneva costante a 200 mm. circa, facevo respirare al cane la miscela per altri 20 minuti, poi prendevo un altro campione del sangue. Respirando la miscela, i fenomeni di malessere scomparivano. In queste ultime esperienze, per non anemizzare troppo l'animale, non facevo il salasso alla pressione di 400 mm.

L'esperienza durava in media un'ora e mezzo, mentre il ritorno alla pressione normale era rapido, 8-10 minuti.

Finita la rarefazione, il cane non veniva subito liberato, ma tenuto fissato nel sostegno per un'altra ora circa, dopo il qual tempo prendevo un ultimo campione di sangue.

In complesso all'animale venivano estratti, in quattro volte, circa 100 cc. di sangue.

Descrizione delle esperienze.

1ª Esperienza (28-IV-06).

Ore 9. Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 9.15 Incomincio la rarefazione.
» 9.25 Pressione 437 mm., rimango a questa pressione 15′, poi prendo il secondo campione.
» 10.40 Pressione 197 mm., rimango a questa rarefazione 10′, poi prendo il terzo campione.

Determinazione elettrometrica dell'alcalinità.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,3134	$4{,}859 \times 10^{-8}$
» 437 mm.	— 7,3052	$4{,}952 \times 10^{-8}$
» 197 mm.	— 7,2913	$5{,}113 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale — 100 cc. di sangue corrispondono a gr. 0,241 di Na OH
» 437 mm. — » » » » » 0,217 »
» 197 mm. — » » » » » 0,211 »

2ª Esperienza (5-V-06).

Ora 8.30 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 9. Incomincio la rarefazione.
» 9.20 Pressione 441 mm., rimango a questa rarefazione 20′, poi prendo il secondo campione.
» 10.10 Pressione 201 mm., vi rimango 20′ poi prendo il terzo campione, il cane ha forti i disturbi del mal di montagna.
» 11.20 Da un'ora il cane si trova alla pressione normale, prendo il quarto campione.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,1325	$7{,}370 \times 10^{-8}$
» 441 mm.	— 7,2079	$6{,}196 \times 10^{-8}$
» 201 mm.	— 7,0874	$8{,}177 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,0515	$8{,}881 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione	normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a gr.	0,341	di Na OH
»	441 mm.	— »	»	»	»	»	0,330	»
»	201 mm.	— »	»	»	»	»	0,280	»
»	normale	— »	»	»	»	»	0,315	»

3ª Esperienza (10-V-06).

Ore 8.45 Prendo il campione di sangue alla pressione normale.
» 8.55 Incomincio la rarefazione.
» 9.35 Pressione 200 mm. vi rimango 10′ poi prendo un secondo campione.
» 10.10 Da 25′ il cane si trova alla pressione normale, prendo il terzo campione.

Determinazione elettrometrica.

		Log C_H	C_H
Pressione	normale	— 7,6387	$2{,}298 \times 10^{-8}$
»	200 mm.	— 7,4395	$3{,}635 \times 10^{-8}$
»	normale dopo	— 7,4065	$3{,}922 \times 10^{-8}$

Determinazione titolometrica.

Pressione	normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a gr.	0,350	di Na OH
»	200 mm.	— »	»	»	»	»	0,270	»
»	normale dopo	— »	»	»	»	»	0,249	»

4ª Esperienza (16-V-06).

Ore 15.30 — Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 15.35 — Incomincio la rarefazione.
» 16.05 — Pressione 191 mm., prendo subito un campione di sangue.
» 16.25 — Pressione 191 mm., prendo un terzo campione di sangue.
» 16.30 — Durante il ritorno alla pressione normale il cane muore.

Determinazione elettrometrica.

		Log. C_H	C_H
Pressione	normale	— 7,1762	$6{,}665 \times 10^{-8}$
»	191 mm. (subito)	— 7,2192	$6{,}037 \times 10^{-8}$
»	191 mm. (dopo 20′)	— 6,6265	$1{,}372 \times 10^{-7}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione	normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a gr.	0,233	di Na OH
»	191 mm. (subito)	— »	»	»	»	»	0,216	»
»	191 mm. (dopo 20′)	— »	»	»	»	»	0,156	»

5ª Esperienza (22-V-06).

Ore 15.05 Prendo il primo campione di sangue.
» 15.25 Incomincio la rarefazione.

Ore 15.47 Pressione 451 mm., dopo 20′ prendo un secondo campione di sangue.
» 16.25 Pressione 221 mm., dopo 20′ prendo un terzo campione di sangue.
» 17.58 Prendo un quarto campione di sangue, il cane si trova alla pressione normale da un'ora.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,1474	$7{,}122 \times 10^{-8}$
» 451 mm.	— 7,0991	$7{,}960 \times 10^{-8}$
» 221 mm.	— 7,0076	$9{,}826 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1018	$7{,}910 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a	gr. 0,351
» 451 mm.	— »	»	»	»	»	0,285
» 221 mm.	— »	»	»	»	»	0,267
» normale	— »	»	»	»	»	0,315

6ª Esperienza (29-V-06).

Ore 11 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 11.10 Incomincio la rarefazione.
» 11.45 Pressione 210 mm., vi rimango per 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 12.05 Pressione 210 mm., faccio respirare al cane la miscela che contiene 62 % di O_2, 15 % CO_2, poi prendo il terzo campione.
» 14.15 Prendo un quarto campione di sangue, il cane respira aria pura alla pressione normale da due ore.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,3196	$4{,}791 \times 10^{-8}$
» 210 mm. (aria pura)	— 7,2441	$5{,}700 \times 10^{-8}$
» 210 mm. (miscela) .	— 7,3087	$4{,}912 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1785	$6{,}630 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a	gr. 0,283	di Na OH
» 210 mm. (aria pura	— »	»	»	»	»	0,227	»
» 210 mm. (miscela) .	— »	»	»	»	»	0,241	»
» normale	— »	»	»	»	»	0,248	»

7ª Esperienza (9-VI-06).

Ore 7.15 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 7.30 Incomincio la rarefazione.
» 7.35 Pressione 213 mm., vi rimango 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 8.20 Pressione 213, faccio respirare al cane la miscela e dopo 20′ prendo il terzo campione.
» 10.10 Prendo il quarto campione, il cane respira aria pura alla pressione normale da ore 1 ¼.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,4825	$3{,}292 \times 10^{-8}$
» 213 mm. (aria pura)	— 7,3581	$4{,}384 \times 10^{-8}$
» 213 mm. (miscela) .	— 7,3997	$3{,}984 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1233	$7{,}528 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue	corrispondono a	gr.	0,313	di	Na OH
» 213 mm. (aria pura)	— » »	»	»	»	0,269	»
» 213 mm. (miscela .	— » »	»	»	»	0,299	»
» normale	— » »	»	»	»	0,281	»

8ª Esperienza (26-IV-06).

Ore 7.15 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 7.25 Incomincio la rarefazione.
» 8.05 Pressione 222 mm., vi rimango 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 8.30 Pressione 222 mm., faccio respirare al cane la miscela (65 % O_2 — 16 % CO_2) dopo 20′ prendo il 3° campione di sangue.
» 9.55 Dopo un'ora che il cane è alla pressione normale prendo il 4° campione di sangue.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,6085	$2{,}463 \times 10^{-8}$
» 222 mm. (aria pura)	— 7,4164	$3{,}834 \times 10^{-8}$
» 222 mm. (miscela) .	— 7,7041	$1{,}976 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,6001	$2{,}511 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc.	di	sangue	corrispondono	a gr.	0,254
» 222 mm. (aria pura)	— »	»	»	»	»	0,211
» 222 mm. (miscela) .	— »	»	»	»	»	0,283
» normale	— »	»	»	»	»	0.260

I. Tabella riassuntiva.

Alcalescenza espressa in $C_H . 10^{-8}$

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta fra 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta fra 191-222 mm Hg.		Pressione normale dopo 1-2 ore la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	4,859	4,952	5,113	—	—
2ª	7,370	6,196	8,177	—	8,881
3ª	2,298	—	3,635	—	3,922
4ª	6,665	—	6,037 (1)	—	—
5ª	7,122	7,960	9,826	—	7,910
6ª	4,791	—	5,700	4,912	6,630
7ª	3,292	—	4,384	3,984	7,528
8ª	2,463	—	3,834	1,976	2,511

II. Tabella riassuntiva.

Alcalescenza °/₀ espressa in mmgr. di Na OH.

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta fra 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta fra 191-222 mm. Hg.		Pressione normale dopo 1-2 ore la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	241	217	211	—	—
2ª	341	330	280	—	315
3ª	350	—	270	—	249
4ª	233	—	216	—	—
5ª	351	285	267	—	315
6ª	283	—	227	241	248
7ª	313	—	269	299	281
8ª	254	—	211	283	260
Medie	295	277	244	274	278

Se esaminiamo i valori raccolti nella tav. I vediamo che l'alcalinità vera del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta oscilla entro

(1) Non ho tenuto calcolo della seconda determinazione dell'alcalinità, fatta sul sangue preso 20′ dopo che il cane si trovava a 191 mm. di pressione, perchè il cane era in agonia.

i limiti fisiologici, cioè fra $6{,}4 \cdot 10^{-9}$, concentrazione degli H ioni in una soluzione alcalina $\frac{N}{1000000}$ e $8{,}0 \cdot 10^{-8}$, concentrazione degli H ioni nell'acqua distillata [Galeotti] (1). Nell'aria fortemente rarefatta la concentrazione degli H ioni nel sangue tende ad aumentare, avvicinandosi alla neutralità assoluta dell'acqua distillata.

La respirazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica ha per effetto un aumento dell'alcalinità del sangue. Quando la rarefazione è debole [451-437 mm.] la diminuzione dell'alcalinità non è costante, noi vediamo che diminuisce nell'esperienze 1ª e 5ª, aumenta nell'esper. 2ª.

Cessata la rarefazione dell'aria, il sangue conserva per 1 o 2 ore un'alcalinità minore del normale e non sempre superiore all'alcalinità del sangue nell'aria rarefatta (esper. 2ª, 3ª, 6ª, 7ª). Ciò dipende probabilmente da due cause: primo la lentezza con cui l'organismo si riprende dall'azione dell'aria rarefatta e specialmente dall'acapnia; secondo dai salassi a cui è stato sottoposto l'animale durante l'esperienza. Il salasso avrebbe infatti per sè solo, secondo Viola e Iona (2), la proprietà di diminuire l'alcalinità del sangue; essa raggiungerebbe il suo minimum due ore dopo la sottrazione sanguigna ed in seguito aumenterebbe gradatamente per raggiungere il suo valore normale il giorno dopo.

Dalla tabella II risulta che l'alcalinità potenziale del sangue diminuisce già ad una pressione corrispondente a quella del Monte Rosa. Nell'aria rarefatta a 451-437 mm., la diminuzione è del 10,93 %, nell'aria rarefatta a 222-191 mm. la diminuzione è del 17,29 %. La respirazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica rende minore la diminuzione dell'alcalinità; anche nella più forte depressione essa è soltanto del 3,18 %.

L'alcalinità potenziale del sangue è, dopo 1-2 ore l'azione dell'aria rarefatta, minore del normale, in media dell' 11,74 %.

Resta così dimostrato, che non solo negli animali che hanno soggiornato nell'aria rarefatta, come quelli studiati dal Galeotti sul Monte Rosa, ma anche *negli animali sottoposti ad una relativamente rapida rarefazione sotto alla campana pneumatica, si osserva una diminuzione dell'alcalinità del sangue.* In ambedue i casi l'abbassamento dell'alcalinità del sangue dipende sia dalla diminuzione dell' acido carbonico nel sangue, (Mosso e Marro) (3) sia dalla formazione di prodotti incompletamente ossi-

(1) G. Galeotti, *Sui fenomeni elettrici del cuore,* Arch. di Fisiologia, vol. I, 1904, pag. 514.

(2) Viola e Iona, *Recherches expérimentales sur quelques altérations du sang après la saignée,* Arch. it. de Biologie, vol. XXIV, pag. 221; Arch. per le Scien. med. XIX, pag. 159.

(3) Mosso e Marro, *Le variazioni che succedono nei gas del sangue sulla vetta del Monte Rosa,* Rend. Accad. Lincei, 1° sem. 1903.

dati, di acidi grassi in particolare, per l'insufficiente ossigenazione (Terray [1]), Saito e Katsuyama [2]), Araki [3]), Saiki e Wakayama [4]), Zuntz [5]), Loewy [6]) ecc.)

Però la *diminuzione dell'alcalinità del sangne sotto alla campana pneumatica è minore di quella trovata dal Galeotti sul Monte Rosa.* La formazione e l'accumolo dei prodotti di incompleta ossidazione essendo lenta, gli effetti dell'anossiemia si fanno sentire più durante il soggiorno sulle alte montagne, che nell'esperienze colla campana pneumatica.

[1]) Terray, *Ueber den Einfluss des Sauerstoffsgehaltes der Luft auf dem Stoffwechsel,* Plüger's Arch., vol. 65, 1897.

[2]) Saito und Katsuyama, *Beiträge zur Kenntniss der Milchsäurebildung in tierischen Organismen beim Säuerstoffmangel.* Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 32, 1901.

[3]) Araki, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV e VVI.

[4]) Saiki e Wakayama, *Ueber die Wirkung des Kohlenoxyds auf dem Kohlensäuregehalt des Blutes,* Zeitsch. f. physiol. Chemie, Bd. 34, 1901.

[5]) Zuntz, Loewy, Müller, Caspari, *Höhenklima und Bergwanderungen in ihren Einfluss auf den Menschen,* Berlin, 1906.

[6]) Loewy, *Ueber Störungen des Eiweisstffowechsels beim Höhenaufenthalt.* Verhandlungen der physiol. Gesellschaft zu Berlin, Sitzung am 24-XI, 1905.

V. C.